



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona



CONSORCI
ESCOLA INDUSTRIAL
DE BARCELONA

ELECTROGENERACION Y ESTUDIO DE PROPIEDADES FISICAS DE POLIMEROS CONDUCTORES OBTENIDOS A PARTIR DE OLIGÓMEROS DE POLIHETEROCICLOS

Alumno: David Aradilla Zapata

Especialidad: Química Industrial

Profesores ponentes: Dr. Francesc Estrany Coda

Dr. Ramón Oliver Pujol

Índice

-Resumen	6
-Objetivo	9
-Polímeros	10
<i>-Clasificación</i>	10
<i>-Tipos de copolímeros</i>	10
<i>-Peso molecular</i>	11
<i>-Cristalinidad</i>	11
<i>-Oligómeros de heterociclos</i>	12
-Conductividad eléctrica	13
-Conductividad polímeros	15
-Polímeros conductores	17
-Métodos de mejora para la conductividad de polímeros	18
- <i>Dopado</i>	18
- Aplicaciones	19
-Corrosión	23
<i>-Causas de la corrosión</i>	24
<i>-Protección contra la corrosión</i>	24
<i>-Tipos de corrosión</i>	25
<i>-Formas protección</i>	25
-Protección anódica	27
<i>-Métodos de protección anódica</i>	27
<i>-Propiedad de un material anódico</i>	28
<i>-Tipos de ánodos</i>	30
<i>-Ventajas y limitaciones de la protección catódica con ánodos galvánicos</i>	32

-Pinturas	33
- Componentes pinturas	34
- Tipos pinturas	35
- Características pinturas	35
- Protección contra la corrosión	37
- Ejemplo práctico corrosión: casco busque	37
- Método experimental	41
- Reactivos	41
- Medio ambiente	45
- Material	46
- Método de trabajo	47
- Fundamento	48
- Celda eletroquímica	48
- Electrodo de referencia	50
-Electrodo de trabajo	52
-Contraelectrodo	53
-Potenciostato	53
-Galvanostato	54
-Técnicas electroquímicas	55
- Introducción	55
- Voltamperometrías	57
- Resultados	58
-Cronoamperometrías	61
- Resultados	63
-Cronopotenciometrías	67

-Ensayos de conductividad	69
- <i>Generación de films</i>	69
- <i>Conductividad</i>	70
- <i>Resultados</i>	73
- <i>N-MetilPirrol</i>	76
- <i>EDOT</i>	81
- <i>Blend (3 capas)</i>	85
- <i>Blend (5 capas)</i>	90
- <i>Blend (7 capas)</i>	97
- <i>Comparativa Resultados</i>	103
-Ciclovoltamperogramas de control (CVC)	104
- <i>N Metil Pirrol</i>	104
- <i>EDOT</i>	106
- <i>Comparativa Resultados</i>	108
-Ciclovoltamperogramas de control (CVC) distintos potenciales	
- <i>EDOT</i>	110
- <i>Blend 3 capas</i>	113
- <i>Blend 5 capas</i>	115
- <i>Blend 7 capas</i>	117
- <i>Blend 9 capas</i>	118
- <i>Comparativa Resultados</i>	120
- Cronoamperometrías Blends	125
- Espectroscopia IR	127
- <i>Introducción</i>	127
- <i>Cambios bipolares durante las vibraciones</i>	127

- <i>Tipos vibraciones</i>	128
- <i>Modos normales de vibración</i>	128
- <i>Región de frecuencias</i>	129
- <i>Identificación de compuestos orgánicos</i>	129
- <i>Resultados</i>	130
- Propiedades mecánicas	133
- <i>Resultados</i>	136
- Análisis termogravimétrico	151
- <i>Resultados</i>	153
- Viscosidad absoluta	155
- <i>Flujos newtonianos y no newtonianos</i>	155
- <i>Resultados</i>	157
- Ensayos Corrosión	161
- <i>Preparación probeta</i>	161
- <i>Aplicación pinturas</i>	161
- <i>Fotografías</i>	163
- Aplicación biológica	164
- <i>Método experimental</i>	164
- <i>Cálculos</i>	167
- <i>Resultados</i>	168
- <i>Microanálisis (EDS)</i>	179
- <i>Fotografía</i>	180
- Presupuesto	182
- Conclusiones	184
- Agradecimientos	186

- Bibliografía.....	187
- Anexo.....	188

Resumen

Hoy en día la gran mayoría de superficies metálicas se encuentran sometidas bajo una protección, para evitar un fenómeno muy común en nuestros días, la corrosión. La corrosión crea una degradación del material lo que repercute en algunos aspectos económicos, ambientales e incluso sociales, de aquí la gran importancia de su protección.

Como hemos citado anteriormente la gran mayoría de superficies metálicas se encuentran expuestas a diferentes grados de agresión por parte del medio que les rodea que obliga a su protección. Actualmente existen diferentes técnicas para evitar la corrosión. Entre las diversas prácticas se encuentran: recubrimientos metálicos, recubrimientos no metálicos, pasivadores, inhibidores, protección catódica o mediante aleaciones autoprotectoras.

En el método destinado a la protección de la corrosión mediante recubrimientos no metálicos se encuentran diversos métodos. Por un lado la fosfatación, oxidación superficial, esmaltado y pinturas. Precisamente la técnica de la pintura es uno de los objetivos de nuestro estudio.

Uno de los principales métodos de protección se encuentra en la pintura, la pintura principalmente tiene dos objetivos, por un lado el decorativo y por otro el anticorrosivo, para ello se añade antioxidantes tales como el minio de plomo. Dado que existen infinidad de tipos de pinturas, de medios corrosivos, de sustratos metálicos y de polímeros conductores, se ha optado por estudiar concretamente un caso típico de corrosión: la corrosión marina. Se caracterizan pues, pinturas marinas, de distintas naturalezas, utilizadas para pintar barcos. El medio de corrosión es un medio salino que imita la concentración del agua de mar. El sustrato metálico elegido es un acero al carbono, ya que es un material muy utilizado en los cascos de los buques.

El estudio como hemos citado anteriormente presenta una gran gama de aplicaciones pero nuestro objetivo se centra en la industria naval, concretamente en las placas de acero de los diferentes navíos que se ven sometidos a una gran agresión a causa de la salinidad del agua marina. Este es un claro ejemplo de corrosión.

Uno de los principales objetivos es el estudio de los Blends que consiste en la generación de polímeros a través de una estructura de capas, y del cuál se pretende estudiar sus características físico-químicas con la pintura sola y con el Blend. Para poder realizar un buen estudio se llevará a cabo un estudio de los polímeros por separado y después combinado por capas (Blends) para establecer comparativas y extraer conclusiones. Finalmente aparte de las cuestiones aplicadas a las pinturas, se abrirá una nueva vía dentro del campo biológico para investigar los polímeros conductores como sustituyentes de tejidos orgánicos y comprobar su aplicación como sensores biológicos de masa.

Resum

Actualment la gran majoria de superfícies metàl·liques es troben sotmeses sota una protecció per evitar un fenomen molt comú avui dia, la corrosió. La corrosió crea una degradació del material que afecta sobre alguns aspectes econòmics, ambientals e inclús socials, d'aquí la gran importància de la seva protecció.

Com hem comentat abans la gran majoria de superfícies metàl·liques es troben exposades a diferents graus d'agressió per part del medi que els envolta, qüestió que obliga a la seva protecció. Entre les diverses pràctiques es troben per una banda els recubriments metàl·lics, i els recubriments no metàl·lics (pasivadors, inhibidors, protecció catòdica, o aleacions autoprotectors).

Dins dels recubriments no metàl·lics es troba la fosfatació, l'esmaltat i les pintures. Precisament la tècnica de la pintura es un dels objectius del nostre estudi.

La pintura té principalment dos objectius, per una banda l'aspecte decoratiu i per una altra la part anticorrosivo, per això s'afegeixen alguns antioxidants como el mini de plom. Donat que existeixen infinits tipus de pintures, de medis corrosius, de substractes metàl·lics i de polímers conductors, ens hem centrat en l'estudi d'un cas típic de corrosió: la corrosió marina. Aquest medi de corrosió es caracteritza per ser un medi salí que imita la concentració d'aigua de mar. El substracte metàl·lic elegit és un acer, ja que es un material molt utilitzat en els vaixells.

Un dels principals objectius del nostre estudi és estudiar els Blends que consisteix en la generació de polímers conductors mitjançant una estructura de capes, d'aquesta manera es pretèn estudiar les seves característiques físico-químiques amb la pintura sola i amb el Blend. Per poguer fer un bon estudi es farà un estudi dels polímers per separat i després combinats per capes (Blends) per establir comparatives i extraure conclusions. Finalment apart de les qüestions aplicades a les pintures, s'obrirà una nova via dins del camp biològic per investigar els polímers conductors com substituent de teixits orgànics i comprobar la seva aplicació com sensor biològic de massa.

Abstract

Today many metallic surface are covered by layer of paintings to avoid a common phenomenon, the oxidation. The oxidation creates loss of material which results negative for the companies, especially in topics like economy, environment and social, therefore his protection is very important.

About the different systems to avoid the oxidation exist some techniques. The first procedure are the metallic coatings, the second procedure is called no metallic coatings. One of the most important coatings inside of this field are the paintings.

The application of the paintings has two aims, first of all it is his power against the oxidation, and the second it is decorative. In our project we have studied a typical corrosive environment: the marine oxidation. Our choice assures the best option to compare the reality, so our surface is iron – carbon and the environment is salt water with a high concentration.

One of our objectives is study the behaviour of “Blends”. Blends are a system of conductors polymers generated through of layers, so we hope study the characteristics physics and chemistry with the painting alone and the painting mixed wth Blend. To get more information we are going to make a study of polymers separated, and after about the combination of polymeric layers to get conclusions. Apart from this, in this project is going to be open a new way in the biological field to investigate the conductor polymers as sustitute of organic to check his application as biological mass sensor.

Objetivos

Los principales objetivos que se proponen en este proyecto son:

- Electrogenerar los polímeros Blends a partir de oligómeros de heterociclos
- Estudiar la conductividad de los Blends y la de los polímeros EDOT y N-MetilPirrol
- Realizar un estudio de la estabilidad del producto con el tiempo empleando voltametría cíclica (par redox).
- Caracterizar las propiedades físico – químicas de las pinturas con polímero
- Estudiar las aplicaciones dentro del campo de la biología y la pintura
- Estudiar las diferentes técnicas electroquímicas para la electrogeneración del polímero (ciclovoltamperometría, cronoamperometría, cronopotenciometría y coulometría)
- Comparar los resultados y extraer conclusiones de los Blends con los polímeros EDOT y N-MetilPirrol
- Comprobar la adherencia de células y proteínas sobre polímero PEDOT
- Iniciarse en la instrumentación de aparatos de alta precisión (SEM, EDS, DRX)

Polímeros

Se define un polímero como un material formado por moléculas orgánicas grandes y largas denominadas *macromoléculas* en el que los átomos se unen formando una cadena lineal o una red tridimensional, mediante enlaces covalentes. Las macromoléculas se obtienen por un proceso denominado *polimerización* consistente en reacciones químicas que consiguen la unión repetitiva de numerosas moléculas mucho menores denominadas *monómeros*.

Los enlaces covalentes dentro de las cadenas son fuertes y direccionales, pero la unión entre diferentes cadenas es débil puesto que se consigue con puentes de Van der Waals.

Cuando el polímero se ha obtenido por repetición de moléculas de un único monómero, se le denomina *homopolímero*. *Copolímero* es la macromolécula conseguida por la repetición de dos o más monómeros diferentes.

Clasificación

En general y según las propiedades y características de estos materiales al ser calentados, los polímeros se clasifican como:

Polímeros termoplásticos: Al aumentar la temperatura no se modifica sustancialmente la naturaleza de sus enlaces y por tanto se comportan plásticamente.

Polímeros termoestables: No pueden ser sometidos a altas temperaturas, ni reprocesados tras la conformación inicial porque se degradan sus moléculas por reacciones químicas.

Elastómeros: Gran capacidad de deformación elástica, recuperan su forma inicial tras cesar el esfuerzo al que son sometidos.

Estructura molecular

Las propiedades físicas de un polímero dependen del peso molecular, la forma y de la estructura de las cadenas de moléculas.

El número de grupos funcionales o enlaces activos de un monómero se denomina *funcionalidad del monómero*.

Para polimerizar un monómero es necesario que tenga un mínimo de dos grupos funcionales activos. Si sólo presenta dos, por repetición del mismo o diferente monómero se formarán cadenas lineales. Dicho monómero se denomina *bifuncional*. Si presenta más de dos, la polimerización puede tener lugar en más de dos direcciones con lo que se forman redes moleculares tridimensionales.

Las cadenas moleculares en un polímero, gracias a técnicas modernas de síntesis pueden presentar diversas estructuras. Así es posible conseguir polímeros lineales, ramificados, entrecruzados, y reticulados.

Tipos de copolímeros

Según las secuencias de los diferentes monómeros en los copolímeros, encontraremos los siguientes tipos de éstos:

- a) *Copolímeros estadísticos o al azar* cuando los monómeros se disponen al azar en la cadena.
- b) *Copolímeros alternados* cuando se alternan regularmente en la cadena los monómeros.
- c) *Copolímeros de o en bloque* cuando se alternan los grupos de monómeros.
- d) *Copolímeros de injerto* cuando la cadena principal está formada por un monómero y las cadenas laterales por otro.

Peso molecular

Los polímeros lineales suelen presentar pesos moleculares muy grandes. Pero en la polimerización no todas las cadenas consiguen crecer con la misma longitud. Resulta una distribución de longitudes de cadena y por tanto, de pesos moleculares. Se especifica el *peso molecular promedio* que puede determinarse a través del peso molecular promedio numérico o bien mediante el peso molecular promedio másico.

El tamaño medio de una cadena de polímero se puede expresar también por el *grado de polimerización* que representa el número medio de unidades monoméricas presentes en una cadena.

Cristalinidad

Las moléculas poliméricas también es posible conseguir un ordenamiento espacial de moléculas. El estado cristalino polimérico consiste en el empaquetamiento de cadenas moleculares conducente a una disposición atómica ordenada.

Las grandes moléculas dado su tamaño y complejidad suelen ser parcialmente cristalinas o semicristalinas. Las zonas cristalinas están dispersas en el material amorfo. La región amorfa presenta la no alineación de las cadenas debido a los dobleces, los pliegues o las torsiones que se forman en ellas.

La cristalinidad repercute en las propiedades físicas del polímero, tales como:

- a) *Incremento de la densidad*. Un mayor empaquetamiento u ordenación de las cadenas permiten que la misma masa ocupe menor volumen.
- b) *No transparencia de los polímeros cristalinos*. Las radiaciones se refractan en diversas direcciones que además difieren de las correspondientes zonas amorfas. De ahí que el sólido no sea transparente. Sólo lo sería si los cristales fueran de un tamaño inferior a la longitud de onda de la radiación luminosa.

- c) *Resistencia química a los disolventes*
- d) *Temperatura de fusión definida*
- e) *Incremento de las propiedades mecánicas tras estiramiento*

En la cristalinidad influyen factores como la simetría de la cadena, enlaces entre cadenas, flexibilidad de la cadena principal y velocidad de enfriamiento.

Oligómeros de heterociclos

Se dice que una molécula constituye un oligómero cuando los radicales asociados son distintos entre sí. La naturaleza orgánica está llena de estos casos multifuncionales. En cambio, un polímero es una molécula con dos o más radicales de la misma especie. Un grupo de 3 a 9 moléculas de monómero que se han unido entre sí para formar una molécula más grande. Pueden ser dímeros, trímeros, tetrameros, pentámeros, etc.

Un heterociclo hace referencia al compuesto orgánico cíclico que contiene al menos un heteroátomo en el anillo, se entiende como heteroátomo a todo aquel elemento distinto del carbono. Entre los heteroátomos más frecuentes se encuentra el O, S, Se, Te, N, P, Si.

La química de heterociclos tiene una enorme importancia, tanto en la industria química como en la bioquímica. Por ejemplo, las bases nitrogenadas del ADN son heterociclos.

Ejemplos: azoles, piridinas, furanos, pirrol, oxiranos, etc.

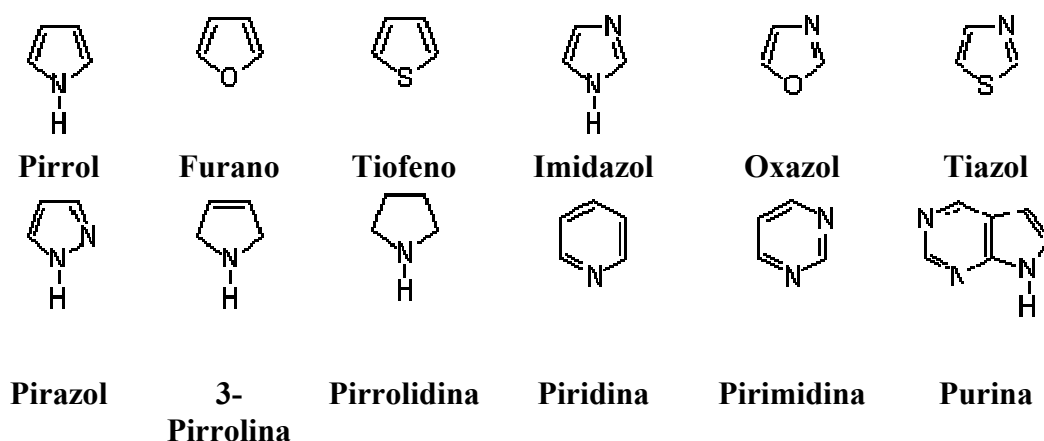


Fig 1. Tabla de los principales heterociclos

Conductividad eléctrica

La conductividad es definida por la ley de Ohm's:

$$V = R * I,$$

donde:

I es la corriente (en amperios), R es la proporcionalidad constante llamada resistencia (en ohmios) y V es el potencial (en voltios).

R es medido aplicando un voltaje sabido a través del resistor y midiendo la corriente a través de ella. El recíproco de la resistencia (R^{-1}) se llama conductancia. La ley del ohmio es una ley empírica, relacionada con la termodinámica irreversible (Ilya Prigogine, premio Nobel en la química 1977), el flujo I como resultado de un gradiente en potencial conduce a la energía que es disipada ($R I^2$ el julio s⁻¹).

No obstante, no todos los materiales obedecen la ley del ohmio. Las descargas del gas, los tubos de vacío, los semiconductores y qué se llaman los conductores del unidimensional (cadena lineal del polyene de e.g.a) generalmente todas se desvían de la ley del ohmio.

En material óhmico la resistencia es proporcional a la longitud l de la muestra e inversamente proporcional a la sección representativa A de la muestra:

$$R = \rho l / A$$

Donde ρ es la resistividad medida en $\Omega \cdot \text{cm}$ (SI $\Omega \cdot \text{m}$). Su inversa es la conductividad $\sigma = \rho^{-1}$. La unidad de la conductancia es el Siemens ($S = \Omega^{-1}$). La unidad de la conductividad es $S \cdot \text{m}^{-1}$.

La conductividad depende de la densidad del número de los portadores de la carga (número de los electrones n) y cómo rápidamente pueden moverse en el material (μ de la movilidad):

$$\sigma = n \mu e$$

donde e es la carga del electrón.

La conductividad depende de la temperatura, ésta generalmente tiene aumentos con la temperatura que disminuye para los materiales "metálicos" (algunos de los cuales llegan a ser superconductores debajo de cierta temperatura crítica T_c), mientras que disminuye generalmente con la temperatura bajada para los semiconductores y los aisladores.

Las macromoléculas formadas por monómeros con un sistema π -conjugado pueden sufrir en su distribución electrónica alteraciones provocadas por moléculas dopantes.

Estas moléculas pueden favorecer la generación de niveles electrónicos en la zona prohibida de la estructura de bandas del sólido sintetizado y hacer que éste pase de ser totalmente aislante al paso de la corriente eléctrica, cuando está sin dopar, a tener un valor de esta propiedad física muy próximo al de los metales en algunos casos y en la mayoría valores comparables a los semiconductores metálicos.

Conductividad polímeros

Los enlaces covalentes predominantes en las cadenas poliméricas dificultan la conducción eléctrica. Por ello y por las ventajas que presentan, los plásticos se emplean ampliamente para aislamiento eléctrico.

Aunque por naturaleza son aislantes, algunas composiciones pueden ajustarse para producir cierta conductividad. Es decir, se trata de incluir en el material una segunda fase conductora, como por ejemplo grafito en polvo.

Los polímeros cuentan con cargas eléctricas en forma de grupos polares, núcleos atómicos y electrones. En presencia de campos eléctricos se desplazan los centros de movimiento de estas cargas eléctricas ello resulta en sus constantes dieléctricas relativas (k) mayores de la unidad.

En general, los polímeros presentan una baja conductividad. De hecho, algunos polímeros como el politetrafluoruro de etileno se utilizan como dieléctrico. En el año 1800 fue observado que la conductividad del caucho natural (excelente dieléctrico) podía verse incrementado de forma significativa con la adición de carbón negro, el cual presenta una conductividad natural.

Antes del 1973, sólo un polímero, el polisulfuronitrado ($(SN)_x$) fue conocido por tener una conductividad apreciable (10^3 S cm^{-1}). Como en el caso del caucho natural, fue encontrado que esta conductividad aumentaba mediante el dopaje con un electrón como el Bromo (10^4 S cm^{-1}).

Aproximadamente sobre la década de los 70, investigadores de los Estados Unidos y Japón habían demostrado que la conductividad eléctrica de un polímero orgánico – poliacetileno – podía verse incrementado por un factor de 10^{12} cuando era dopado con un electrón donador como era el caso de un ión alcalino-metálico o un electrón aceptador como por ejemplo el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

Más recientemente, la conductividad ha sido demostrada para versiones dopadas de poli(fenileno), polipirrol, politiofeno y polianilina. La principal característica de las estructuras químicas de los polímeros se encuentra basada en la repetición de cada una de sus unidades estructurales, hecho que permite justificar que los polímeros sean capaces de transportar cargas eléctricas que en definitiva son electrones conjugados π . La presencia de dichos electrones consiste en la alternancia simple y doble de las cadenas a lo largo de la cadena del polímero o de la estructura del anillo. Se cree que los resultados del dopaje a través de la presencia de los electrones conjugados π en la cadena del polímero permite una nueva población de electrones que pueden moverse a lo largo de la cadena cuando se le aplica una diferencia de potencial.

En general, la conductividad se incrementa cuando decrece la banda del gap. El gap es la cantidad de energía necesaria para promover un electrón del más alto nivel de energía o banda de valencia a la banda vacía (banda de conducción). Los metales tienen cero bandas de gap, mientras que los dieléctricos constituidos por muchos polímeros tienen largas bandas de gap (1.5 a 4 eV) que impide el movimiento, flujo de electrones. A través de una atención cuidadosa de la estructura química del polímero se pueden obtener bandas de gap del orden de 1 eV.

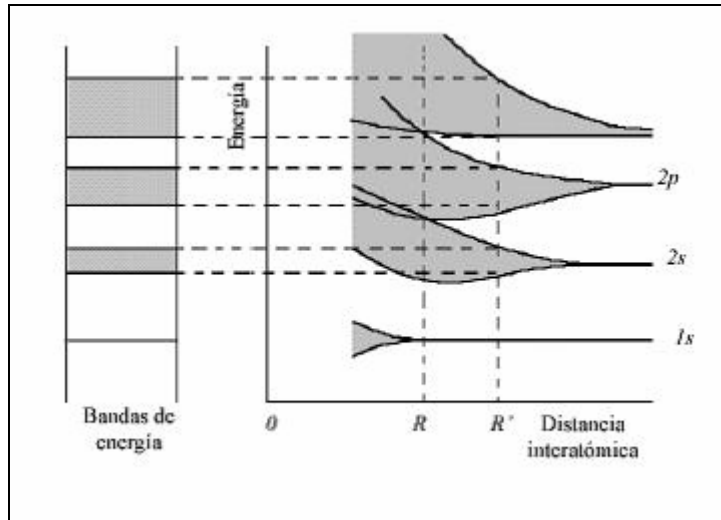


Fig 2. Funcionamiento banda gap

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la diferencia de energía (E_g o band-gap) entre los orbitales de valencia ocupados (*banda de valencia*) y los orbitales vacíos (*banda de conducción*) es grande. Por ello, los electrones no pueden pasar a la banda de conducción, es decir, no son “suficientemente” libres como para ser acelerados bajo la acción de un campo eléctrico y, en consecuencia, participar en la conducción eléctrica.

El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas y la conducción de electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías, como es el caso de los aislantes o de los semiconductores. Por el contrario, los metales poseen bandas parcialmente llenas.

Los polímeros ordinarios se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una de conducción vacía. Cabe mencionar que en el caso de materiales aislantes existe una importante separación energética entre estas dos bandas, mientras que en el caso de semiconductores la brecha es algo menor.

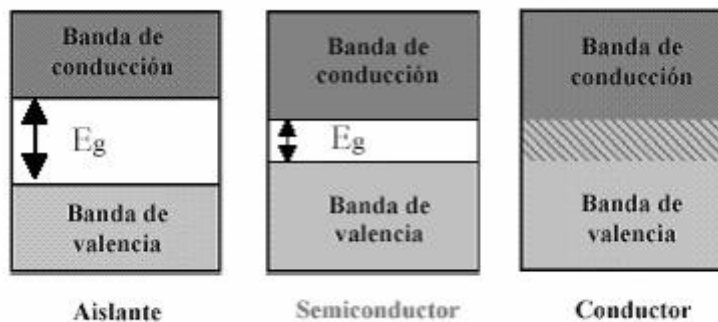


Fig 3. Tipo de materiales según su conductividad

Polímeros conductores

Un polímero conductor es un material formado por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos, o conjugados. Cuando extraemos un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catión, especie no demasiado estable, pero arrancando un segundo electrón se forma un catión que es mucho más estable. Este catión puede desplazarse por la cadena pasando de un doble enlace a otro conduciendo de este modo la electricidad. La extracción de electrones, u oxidación, puede ser continuada formándose más de un catión por cadena (hasta uno cada cuatro unidades monoméricas). Sin embargo los materiales tienden a ser neutros, tal y como nos indica el Principio de Electroneutralidad, y un material lleno de cargas positivas necesita ser compensado por algo. Dado que la oxidación del material se lleva a cabo en una celda electroquímica alguno de los componentes de dicho sistema tendrá esa responsabilidad. Los electrodos están fijos y el disolvente es habitualmente neutro, pero debido precisamente a este último hecho se añade un electrólito que permite la conducción iónica a través del mencionado disolvente. Este electrólito (una sal o a veces un ácido) está formado por especies positivas (cationes) y negativas (aniones), siendo estas últimas las que compensarán las cargas positivas generadas en nuestro polímero (los cationes se desplazarán al electrodo contrario para compensar las cargas negativas allí generadas manteniéndose nuevamente el Principio de Electroneutralidad). Tal y como decíamos la oxidación electroquímica de un polímero neutro tiene lugar a través de la generación de cargas positivas a lo largo de las fibras poliméricas en la interfase polímero/electrólito. La presencia de cargas positivas favorece los procesos de repulsión entre fibras y la apertura de canales con la consiguiente penetración de contraiones en el interior de la película. El proceso de oxidación progresa simultáneamente.

Los polímeros conductores intrínsecos pueden ser sintetizados principalmente por vía química o electroquímica. Por la primera, una solución del monómero es oxidada con una molécula cuyo potencial corresponde al potencial de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor. Por el método electroquímico se genera una película de polímero conductor sobre un sustrato metálico en una celda electroquímica que contiene el monómero, el solvente y la molécula dopante; la polimerización ocurre por oxidación a través de una corriente eléctrica. La vía electroquímica permite controlar rigurosamente los parámetros de síntesis (corriente eléctrica, concentraciones, electrodos, temperatura, etc.) por lo que es posible obtener polímeros con propiedades altamente reproducibles, además de la ventaja de obtener un material en forma de película de espesor controlable.

Métodos de mejora para la conductividad de los polímeros

Dopado

La presencia de enlaces conjugados como hemos comentado anteriormente en la conductividad de los polímeros no es suficiente. Para que el polímero sea un buen conductor eléctrico debe ser alterado, ya sea extrayendo electrones (oxidación) o bien añadiéndolos (reducción). Este procedimiento, se conoce con el nombre de *dopado*.

La deslocalización de los electrones en los polímeros conductores es relativamente pequeña, siendo preciso intensificarla mediante la adición de unos compuestos químicos llamados dopantes, agentes de transferencia de carga que actúan como aceptores o donadores de electrones.

Se distinguen dos tipos de dopantes:

- a) Los dopantes conocidos como *tipo p* que remueven los electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente, se realiza con agentes oxidantes.
- b) Los dopantes conocidos como *tipo n* que agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula resultará negativa, se lleva a cabo con agentes reductores.

El dopante juega un papel importante en la oxidación o reducción del polímero, ya que es el responsable del transporte de la corriente en las cadenas poliméricas, actuando como un puente o conexión entre ellas. Es decir, a diferencia de los semiconductores clásicos, las moléculas de polímero no tienen la estructura tan ordenada como un cristal y, por lo tanto, no son capaces de transmitir la carga eléctrica por sí solas de un extremo a otro de las cadenas. Los agentes dopantes actúan como dadores / aceptores de carga, repartíendola por las cadenas. En consecuencia, la correcta selección del dopante es fundamental, pues interviene de forma decisiva en la conducción eléctrica.

Aplicaciones

La manufacturación de los polímeros conductores presenta un bajo coste, ya que se sintetizan a partir de disoluciones que contienen las unidades básicas que forman la estructura, es decir, los monómeros. Algunos ejemplos de polímeros conductores comercializados en la actualidad son la polianilina dopada, que se emplea como conductor para la protección de los circuitos electrónicos contra la radiación electromagnética y como inhibidora de la corrosión. El polímero conocido como PEDOT se usa para evitar la aparición de electricidad estática, que da lugar a descargas eléctricas dañinas para films fotográficos. Además, se emplea como electrodo para dispositivos emisores de luz.. El politiofeno y sus derivados se están intentando emplear para transistores de campo magnético, y se está proyectando su uso en los detectores antirrobo de supermercados. Por último, el polifenil-vinilo parece ser un candidato idóneo para la construcción de pantallas fotoluminiscentes, como las de los teléfonos móviles.

El desarrollo de los polímeros conductores está todavía en sus primeras fases, por lo que no debería extrañarnos la aparición, durante los próximos años, de nuevos tipos de polímeros conductores, que abarquen cada vez un mayor número de aplicaciones.

Entre las aplicaciones que actualmente se están estudiando, desarrollando o mejorando están:

Baterías más respetuosas con el medio ambiente y de mayor duración.

La oxidación reversible del polipirrol y otros polímeros conductores y la formación de polarones y bipolarones suponen el almacenamiento de cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica. Otro polímeros, como el politiofeno, pueden ser reducidos almacenando radical aniones y dianiones. El descubrimiento por Armand de que el polióxido de etileno disolvía, en estado fundido, al LiClO_4 , y de que se podían obtener láminas sólidas y transparentes desde esta disolución, con una elevada conductividad iónica, cierra el círculo para una batería totalmente polimérica y en estado sólido: ánodo, cátodo y electrolito.

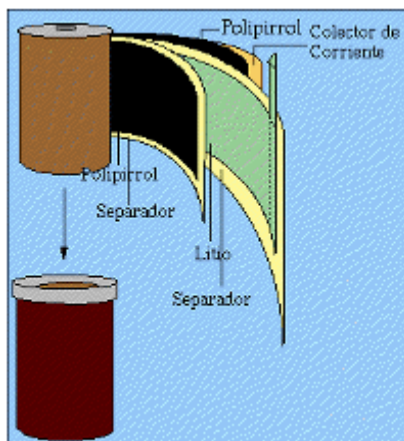


Fig 4. Batería con base polimérica (polipirrol)

La mayoría de las baterías que se han comercializado son, sin embargo de ánodo de Li, empleando como cátodo un composite polielectrolito-polímero conductor. Este cátodo, intercambia cationes con el medio durante la carga-descarga, lo que evita la concentración de iones en el medio electrolítico.

Aplicaciones biomédicas: músculos o nervios artificiales

La tecnología de finales del siglo XX nos permite construir brazos o piernas mecánicas capaces de imitar los movimientos naturales, cámaras de vídeo que actúan como ojos artificiales – y de su tamaño-, órganos auditivos más sensibles que el oído humano o sensores que se aproximan al sentido del gusto. Ninguno de estos órganos puede ser controlado desde el cerebro, y coordinado con otros órganos, por carecer de las internases conductor electrónico-nervio.

Las señales eléctricas producidas por una cámara de vídeo son incomprensibles para las terminaciones nerviosas. Las señales del sistema nervioso van codificadas en pulsos iónicos K^+ , Na^+ o Ca^{2+} , o químicos –neurotransmisores-muchos de ellos también iónicos. Para llegar a entender la sutileza de las órdenes enviadas por el cerebro para mover un brazo, y para poder llegar a amplificarlas y emplearlas en mover un brazo artificial, necesitamos un transductor ión-electrón. Los óxidos metálicos son empleados como transductores en redes neuronales, pero son bioincompatibles. Los polímeros conductores son biocompatibles, pero intercambian aniones.

El intercambio de aniones se puede transformar en un intercambio de cationes mediante una ingeniería molecular sencilla en la síntesis. Al electrogenerar polipirrol en presencia de un polielectrolito, como sulfato de poliestireno, carboximetil celulosa o poliacrilato sódico, se genera un material compuesto polipirrol-polielectrolito, debido a que el polielectrolito va compensando las cargas positivas del polímero durante la generación.

Al reducir el polímero los aniones no se van, ya que forman parte de una madeja polimérica entrelazada. Para mantener el principio de electroneutralidad se obliga a que penetren cationes desde el exterior para asociarse con el polianión.

El polímero conductor se transforma así en un transductor en el que una entrada de electrones en el material va asociada con una entrada de cationes y viceversa. Al ser un gel y comportarse, al mismo tiempo, como una membrana, los cationes presentes en el polímero- y su potencial eléctrico-dependen de la concentración en el medio. Ello quiere decir que el electrodo polimérico responde ante la concentración del medio con un potencial eléctrico, por lo que disponemos de la interfase adecuada, biocompatible y sensible, capaz de recibir señales eléctricas y transformadas en señales iónicas, por lo tanto entendibles por el sistema nervioso, o de responder ante una variación de la concentración iónica, provocada por un pulso nervioso.

Ventanas inteligentes

Las ventanas inteligentes permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio del color (de amarillo claro a azul de polipirrol) e incrementa su reflectividad. La simultánea reducción del óxido

provoca un cambio similar de incoloro a azul (óxido de wolframio). La capa intermedia actúa como un electrólito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso

Pantallas planas y dispositivos de visualización

Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden construir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición.

Espejos inteligentes

Este dispositivo está basado también en dispositivos electrocrómicos. Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones. La reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

Filtros ópticos

Un cambio en el estado de oxidación incluye un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (anilinas, tiofenos, etc) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.

Celdas electrocrómicas

Al oxidar las cadenas poliméricas y extraer electrones se generan nuevos estados electrónicos: radical cationes, o estados polarónicos, y dicationes, o bipolarones. En estado neutro el polímero solo absorbe en el ultravioleta. Al crearse y poblarse estados intermedios, el polímero comienza a absorber en el visible y aumenta progresivamente la absorción con la oxidación del material. El proceso es reversible: se puede modular y regular la absorbancia y la transmitancia de luz en cualquier valor intermedio.

Sensores y dispositivos electromecánicos

El término biosensor hace referencia a un sistema analítico formado por un elemento biológico inmovilizado (enzima, anticuerpo, célula entera, etc.) que actúa como fase sensorial, y un sistema transductor fisicoquímico. El objetivo del biosensor es producir una señal eléctrica que es proporcional a la concentración de un analito en particular o de un grupo de analitos. La posibilidad de utilizar transductores electroquímicos, térmicos u ópticos hace que el número de configuraciones y alternativas para resolver los problemas analíticos sea muy amplio.

Los biosensores constituyen un amplio campo de investigación debido a sus múltiples aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, los biosensores de glucosa son de gran importancia en el tratamiento de la *diabetes mellitus*. En muchos casos estos biosensores se basan en la detección amperométrica de la glucosa mediante el reconocimiento específico de la enzima glucosa oxidasa. Esta enzima transforma la

glucosa en gluconolactona mediante un proceso redox en que participan dos moléculas de dinucleótido de adenina y flavina. En este tipo de biosensores el reconocimiento biológico ha de transformarse en una señal medible electroquímicamente, es decir, en una transferencia de electrones entre la disolución y el electrodo.

El intercambio de electrones puede tener lugar de manera directa, si la orientación del centro activo de la enzima y su distancia al electrodo son adecuadas, o bien mediante la utilización de un intercambiador de electrones, al que habitualmente se denomina “mediador”. Estos mediadores pueden ser moléculas de bajo peso molecular que se encuentran en disolución. Sin embargo, como solución a los problemas asociados con la solubilidad y la estabilidad de estas sustancias, nacieron otras alternativas entre las que se contempla el uso de polímeros conductores.

En los biosensores de glucosa con polímero conductor, éste último es absorbido sobre la superficie electrónica englobando a la enzima. Así la comunicación con el electrodo se basa en el contacto íntimo entre el polímero y la enzima. La utilización de microtúbulos revestidos con polipirrol produjo resultados satisfactorios. Sin embargo, hoy en día el abanico de materiales disponibles es más amplio, empleándose polímeros con una estabilidad y conductividad muy superiores a la del polipirrol. Entre estos destaca el poli-3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT), para el que se ha propuesto un mecanismo basado en la transferencia de electrones entre el polímero y la enzima.

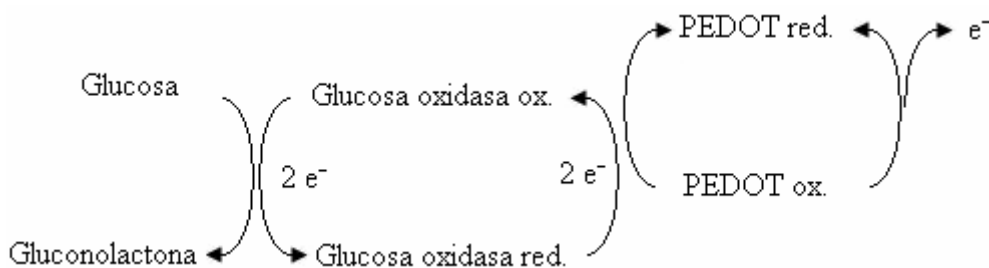


Fig 4.1 Mecanismo para los sensores basados en PEDOT

Aplicaciones analíticas: detección y separación de iones específicos.

Radares

Corrosión

Se entiende por corrosión la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. Las características fundamentales de este fenómeno, es que sólo ocurre en presencia de un electrólito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas estas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la reacción anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal.

Según los efectos que se produzcan en la corrosión podemos distinguir tres tipos:

- a) Corrosión uniforme
- b) Corrosión localizada
- c) Corrosión intergranular

La corrosión uniforme se produce a causa de que la pérdida de la resistencia mecánica es proporcional a la pérdida de masa. Uno de los principales ejemplos es la solución de ácido nítrico.

La corrosión localizada es un fenómeno muy característico de las costas. Ejemplo piezas de acero en medio salino.

La corrosión intergranular se produce a causa de impurezas en los granos.

Causas de la corrosión

Las causas de la corrosión son básicamente:

- a) Causa electroquímica
- b) Causa química
- c) Causa biológica

La causa electroquímica se produce por una corrosión de los electrones. Cuando se produce por una fuerza electromotriz nos encontramos ante una corrosión electroquímica, mientras que si no existe fuerza electromotriz se denomina corrosión galvánica.

Dentro de la corrosión galvánica nos encontramos diferentes casos: metal expuesto a la atmósfera, metal en agua, metal en solución salina, metal frente a otro metal, metal enterrado.

La causa química que se debe a los ácidos y álcalis.

Los metales cuando se oxidan actúan como de ánodo (corrosión), mientras que si no se oxidan actúan de cátodo. Los metales al oxidarse presentan un mayor número de valencia que se traduce a una pérdida de electrones.

Protecciones contra la corrosión

En el tema de la protección contra la corrosión no existe una solución estándar ya que cada caso es distinto. Por tanto hay que reagrupar los factores que producen la oxidación y la reducción en tres grandes grupos:

- 1) Clase y estado del metal
- 2) Medio en que se encuentra
- 3) Clase de contacto entre el metal y el medio

1) En el primer punto hay que tener en cuenta su composición química, su constitución, impurezas que pueda llevar y estudiar los diferentes tratamientos mecánicos, térmicos y termoquímicos a los cuáles haya sido sometido.

2) El medio en el cual se presenta es un factor importante debido a que se deben tener en cuenta algunos factores tales como la concentración, presión, temperatura, pH, contenido de O₂, etc.

3) En el último punto se debe tener en consideración la forma de la pieza, estado de la superficie y condición de inmersión.

Tipos de corrosión

Corrosión uniforme: donde la corrosión química o electrolítica actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal

Corrosión galvánica: ocurre cuando metales diferentes se encuentran en contacto, ambos metales poseen potenciales eléctricos diferentes lo cual favorece la aparición de un metal como ánodo y otro como cátodo, a mayor diferencia de potencial el material con más activo será el ánodo.

Corrosión por picaduras: aquí se producen hoyos o agujeros por agentes químicos.

Corrosión intergranular: es la que se encuentra localizada en los límites de grano, esto origina pérdidas en la resistencia que desintegran los bordes de los granos

Corrosión por esfuerzo: se refiere a las tensiones internas luego de una deformación en frío.

Formas de protección

Las diferentes formas de protección contra la corrosión se muestran a continuación:

- a) Recubrimientos metálicos
- b) Recubrimientos no metálicos
- c) Inhibidores
- d) Pasivalores
- e) Protección catódica
- f) Empleo de aleaciones que sean autoprotectoras.

Entre las diferentes formas de recubrimientos metálicos nos encontramos la electrólisis, la inmersión en baño del metal protector, metalización, cementación y decapado.

El aspecto de los recubrimientos constituye una manera de recubrir un metal con otros metales para reducir o eliminar el riesgo de corrosión o oxidación. Para ello hay que buscar una capa de metal protector lo más compacta posible al metal que se tiene que proteger. Antes de colocar la capa protectora al metal se tiene que preparar la superficie, por eso hay que aplicar el desengrasado y el decapado.

El *desengrasado* sirve para eliminar las grasas. Se hace utilizar un desengrasante (adsorbente de grasas) como una solución de sosa cáustica, benceno, tetracloro de carbono o disulfuro de carbono, pero el mejor de todos es el tricloroetileno, ya que su manejo no es peligroso ni inflamable.

El *decapado* consiste en eliminar el óxido y la escoria.

Por otro lado en la protección por recubrimientos no metálicos se presentan los siguientes métodos: fosfatación, oxidación superficial, esmaltado y pinturas. Precisamente es el tema de las pinturas una de nuestras principales fuentes de aplicación, por lo que haremos un estudio más exhaustivo.

Protección anódica

La protección anódica consiste en la formación de películas protectoras en la superficie de los metales de igual modo que en la oxidación se forman películas de óxido autoprotectoras de forma natural. La técnica consiste en añadir un ánodo cuyo potencial de reducción sea mucho menor al del elemento a proteger, y por un simple efecto de pila galvánica, se obtiene la protección de dicho elemento, al destruirse el ánodo (que se sacrifica).

Los ejemplos más comunes son el uso de zinc en galvanizados, o en pinturas, o de magnesio en calderas de agua dulce, para la protección del acero, o del acero revestido.

Los metales más usados como ánodos de sacrificio son el Zinc y el Aluminio para el agua de mar, y el Magnesio o el Zinc para suelo o agua dulce.

Métodos de protección anódica

a) Conectando el metal que se trata de proteger a otro menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica. Este sistema se conoce como *protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio* y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en que el metal a proteger actúe forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se "sacrifica", o sea que se disuelve. Como el metal más comúnmente utilizado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales que se puedan conectar a él y que deben tener un potencial más negativo quedan reducidos en la práctica al zinc (**Zn**), aluminio (**Al**), magnesio (**Mg**) y a sus aleaciones.

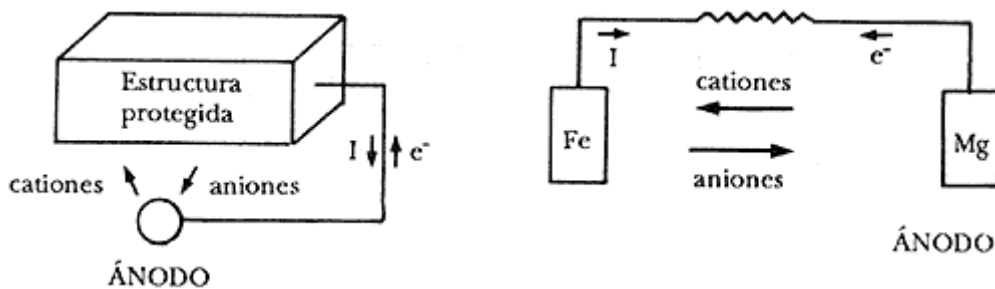


Fig 5. Protección anódica con ánodos galvánicos o de sacrificio

Las principales ventajas del empleo de ánodos de sacrificio son:

- Funcionan independientemente de una fuente de energía eléctrica.
- Su instalación es simple, y si después de una inspección no se obtienen los niveles deseados de protección, pueden fácilmente añadirse nuevos ánodos.
- Nunca pueden estar incorrectamente unidos a la estructura.
- No hay que ejercitar funciones de control del sistema sino sólo la toma de potencial.
- Difícilmente se dan problemas por sobreprotección.
- Es fácil obtener distribuciones uniformes de potencial de una estructura.

b) Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. Este sistema se conoce con el nombre de *protección catódica con corriente impresa*. Un esquema simplificado del mismo se presenta a continuación.

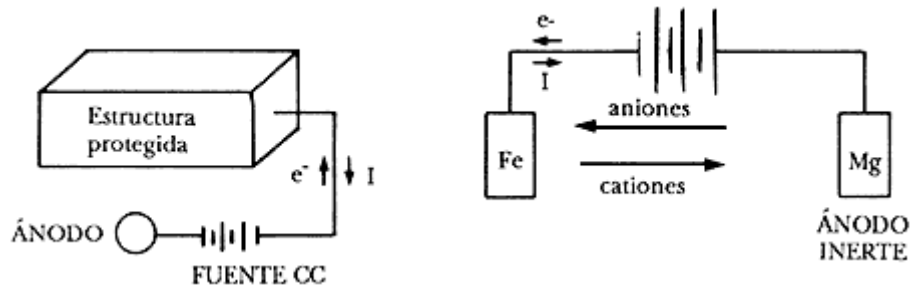


Fig 6. Protección anódica con corriente impresa

Propiedades de un material anódico

Tomando en cuenta la serie electroquímica de los metales, un metal tendrá carácter anódico respecto de otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. Así, por ejemplo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico respecto al zinc. El metal que actúa como ánodo se "sacrifica" (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo; por esto el sistema se conoce como *protección catódica con ánodos de sacrificio*. Lo anterior se ilustra en el esquema siguiente:

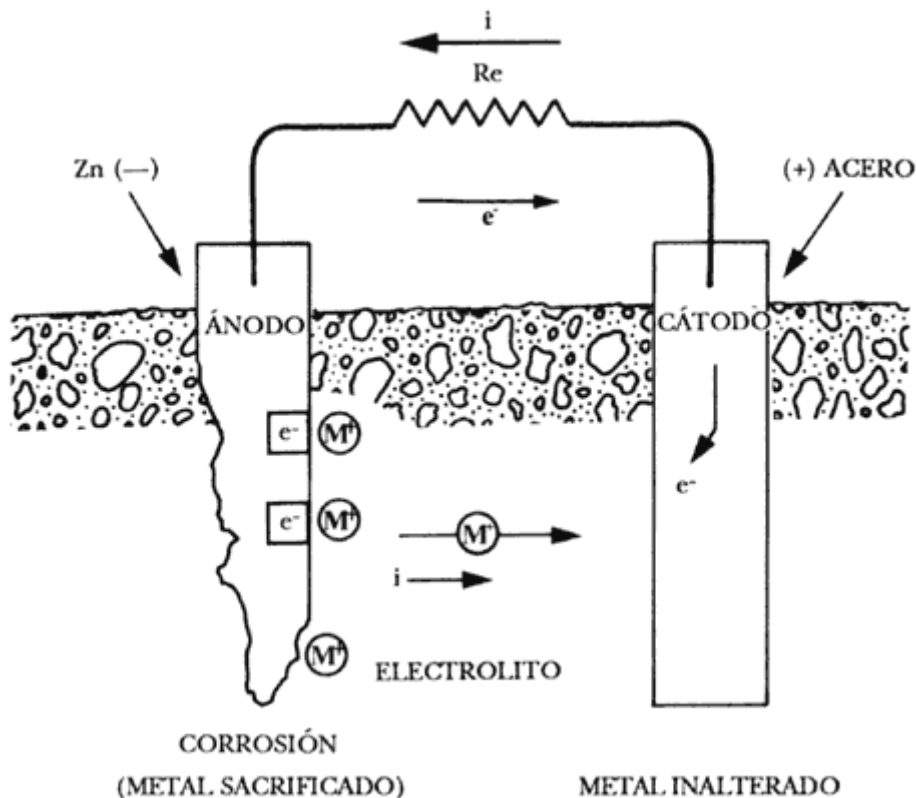


Fig 7. Mecanismo de protección anódica con ánodo de sacrificio.

- 1) Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (que es el metal que normalmente se protege) a -0.80 V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 V y -1.7 V.
- 2) Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
- 3) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg. de material (Ah/kg.) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- 4) En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- 5) El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- 6) El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el zinc, el magnesio y el aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser consideradas como materiales para ser utilizados prácticamente como ánodos de sacrificio.

Tipos de ánodos

Considerando que el flujo de corriente se origina en la diferencia de potencial existente entre el metal a proteger y el ánodo, éste último deberá ocupar una posición más elevada en la tabla de potenciales (serie electroquímica o serie galvánica)

Los ánodos galvánicos que con mayor frecuencia se utilizan en la protección catódica son: magnesio, zinc, aluminio.

Magnesio: los ánodos de magnesio tienen un alto potencial con respecto al hierro y están libres de pasivación. Están diseñados para obtener el máximo rendimiento posible, en su función de protección catódica. Los ánodos de magnesio se utilizan en oleoductos, pozos, tanques de almacenamiento de agua incluso para estructuras que requieran una protección temporal.

Zinc: para estructuras metálicas inmersas en agua de mar o en suelo con resistividad eléctrica de hasta 1000 ohm-cm

Aluminio: para estructuras inmersas en agua de mar.

Propiedades	Mg	Zn	Al
peso atómico (g)	24.32	65.38	26.97
peso específico a 20°C, g/cm ³	1.74	7.14	2.70
punto fusión (°C)	651	419.4	660.1
resistividad eléctrica (Ω-cm)	4.46 10 ⁻⁶	6.0 10 ⁻⁶	2.62 10 ⁻⁶
valencia	2	2	3
equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
equivalente electroquímico (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
capacidad eléctrica teórica (A-h/kg)	2204	820	2982
capacidad eléctrica teórica (A-h/dm ³)	3836	5855	8051
capacidad eléctrica práctica (A-h/kg)	1322	738	1491
rendimiento corriente (%)	60	90	50
consumo teórico (kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
consumo teórico (dm ³ /A-año)	2.3	1.5	1.1
potencial normal a 25°C (V vs. Ag/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.93
potencial disolución en agua de mar (V vs. Ag/AgCl)	-1.55	-1.05	-1.85

Fig 8. Propiedades físicas y electroquímicas del Mg, Zn y Al

Estos valores consideran que el metal no sufre autocorrosión, es decir, que se utiliza íntegramente para producir corriente. Para un rendimiento de corriente del 100%, el aluminio es el que sufrirá la pérdida de peso más pequeña ya que, según el cuadro 5, es el que proporciona mayor capacidad eléctrica, o sea el mayor número de coulombs por kg de metal disuelto. Siguiendo el razonamiento, para suministrar una misma intensidad de corriente, sobre la base de un rendimiento en corriente del 100% (digamos 2 982 A-h), necesitaríamos 1 kg de aluminio, 3.64 kg de zinc y 1.35 kg de magnesio, lo cual implica, en porcentajes, un rendimiento práctico para el zinc de 27.5% y para el magnesio de 74% de corriente aproximadamente.

Ahora bien, los rendimientos prácticos no alcanzan nunca el 100%, ya que en la práctica industrial no se pueden fabricar ánodos galvánicos puros, porque resultan incosteables. Los rendimientos normales están entre 50% y 90% del rendimiento teóricamente considerado.

Ventajas y limitaciones de la protección catódica con ánodos galvánicos

Las ventajas y desventajas de la protección con ánodos galvánicos se resumen en el cuadro que se muestra a continuación. Esencialmente la protección con ánodos de sacrificio puede utilizarse cuando se requiere de una corriente pequeña y la resistividad del medio agresivo es baja. Puede usarse además como complemento de la protección catódica con corriente impresa, para proteger alguna parte de la estructura o bien para eliminar la posibilidad de corrosión por corrientes vagabundas.

<i>Ventajas</i>	<i>Limitaciones</i>
<ul style="list-style-type: none">● Fácil de instalar.● No se necesita de una fuente de corriente continua ni de un regulador de voltaje.● No provoca problemas de interferencia.● Bajo costo de mantenimiento.● Permite obtener una distribución de corriente uniforme.● Se puede aumentar el número de ánodos, con el sistema en operación.	<ul style="list-style-type: none">● Corriente suministrada limitada.● Ineficaz en ambientes de resistividad elevada.● Costo inicial alto.● Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar.

Fig 9. Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos

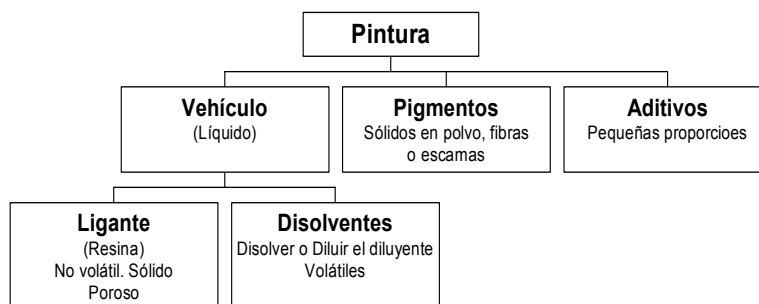
Pinturas

La aplicación de revestimientos de pintura es el método más utilizado en la protección contra la corrosión metálica. En el 80 - 90% de las superficies que se pretenden proteger se utilizan pinturas. Esto se debe a la gran variedad que existe en el mercado y que abarca la mayoría de necesidades. Una aplicación relativamente sencilla y un bajo coste son otros de los factores que causan la masiva utilización de las pinturas.

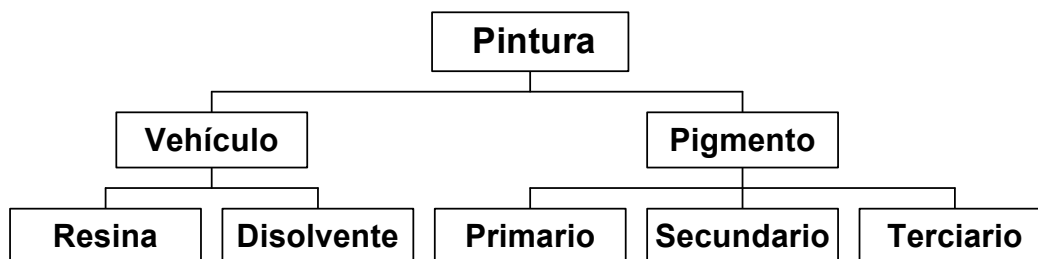
Hay que tener en cuenta que una pintura es difícil de aplicar de una forma completamente uniforme y que la existencia de porosidades es inevitable. Además, no suelen soportar bien los cambios de temperatura extremos y ciertos efectos de erosión-abrasión.

En condiciones en que se trabaje con agentes muy agresivos, temperaturas elevadas, abrasión-erosión, o bien sea necesaria una cierta resistencia mecánica o una durabilidad de más de 15 años, no es recomendable la utilización de pinturas.

La pintura es normalmente una mezcla de un líquido con uno o varios colorantes (pigmentos). El líquido se denomina vehículo o agente de unión (adhesivo) y puede estar constituido por un disolvente o diluyente además de un agente de recubrimiento. Los polvos coloreados se denominan pigmentos. Una pintura consta de un vehículo, pigmento y aditivos.



- El vehículo está compuesto por un ligante o resina, binder permanente que asegura la adherencia al sustrato y un disolvente volátil que es el responsable de las propiedades de aplicación, tiempo de secado, etc.
- Las propiedades básicas de una pintura dependen del binder.
- Fabricar una pintura consiste en mezclar de forma homogénea todos estos elementos en las proporciones correctas y en los aparatos adecuados.



Componentes de las pinturas

Los *pigmentos* pueden ser principales o inertes. Los pigmentos principales dan el color a la pintura. Estos pueden ser inorgánicos como el dióxido de titanio (TiO_2) para el blanco (que también se halla en pinturas de otros colores) o de óxidos de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) para el marrón, amarillo y rojo; u orgánicos como las ftalocianinas para el verde o azul. Los pigmentos inertes como el barro, talco, carbonato cálcico (CaCO_3), y el silicato de magnesio hacen que la pintura dure más (actuando como rellenos y entendedores) pudiendo contribuir a la acción protectora del recubrimiento como en el caso de las laminillas de mica en algunas pinturas de látex. Las pinturas también pueden contener agentes especiales que desempeñarán papeles determinados.

Los *vehículos* pueden ser líquidos como los aceites (naturales o naturales modificados), resinas o agua. Los vehículos de látex se producen suspendiendo resinas sintéticas como el polimetacrilato de metilo en agua. Este tipo de suspensiones se denominan emulsiones y las pinturas que utilizan esta clase de vehículos se llaman pinturas al látex, acuosas o de emulsión. Cuando el vehículo entra en contacto con el aire, se seca o evapora, dejando atrás un recubrimiento sólido. En el caso del látex, el agua se evapora dando lugar a una película de resina.

Los *aditivos* son sustancias que se añaden en pequeñas cantidades a la pintura para darle ciertas propiedades específicas. Son productos muy importantes que suelen representar entre el 0,001% y el 5% en la composición de la pintura y que, aun así, tienen una gran influencia sobre sus propiedades físicas y químicas.

Entre los numerosos aditivos que se utilizan existen nos encontramos los aditivos que afectan a la viscosidad, a las tensiones superficiales, a la apariencia, a las reacciones químicas y a los microorganismos.

Tipos de pinturas

Las pinturas se formulan con objetivos y utilidades determinados. A continuación mostraremos un listado de los principales tipos de pinturas más conocidos.

Pinturas al óleo: Pinturas que constan de una suspensión de un pigmento en un aceite secante, como el aceite de linaza por ejemplo. La película se forma por reacción del oxígeno de la atmósfera que polimeriza y reticula el aceite de linaza. Se pueden añadir catalizadores para facilitar la reacción de reticulación. Este tipo de pinturas no pueden disolverse una vez que se han secado (curado, reticulazo), aunque se pueden eliminar por degradación del polímero con el decapante apropiado.

Barnices al aceite: Los recubrimientos de barnizado constan de un polímero natural o sintético, disuelto en un aceite secante junto con los aditivos adecuados como los catalizadores que fomentan la reticulación con el oxígeno. Al secarse dan lugar a una película tenaz y transparente. El aceite secante se incorpora al recubrimiento junto con el polímero disuelto.

Esmalte: El esmalte es un barniz al aceite con un pigmento añadido. El polímero seleccionado proporciona normalmente un recubrimiento más lustroso y duro que el de la mezcla del barniz al aceite.

Laca: Las lacas son soluciones de polímeros a las que se han añadido pigmentos. La película se forma por simple evaporación del disolvente dando lugar a una película de polímero. Estos recubrimientos se forman sin reticulación posterior y por tanto la superficie resultante es poco resistente a cierto tipo de disolvente orgánicos.

Latex: Las pinturas de látex contabilizan más de la mitad del volumen de ventas de pinturas actual. Se caracterizan por su secado rápido (de varios minutos o varias horas), poco olor y fácil limpieza (con agua). Las pinturas de látex son látex de polímeros a los que se han añadido ciertos pigmentos. La película se forma por coalescencia de las partículas del polímero al evaporarse el agua. El polímero en sí no es soluble en agua aunque estas pinturas reciben el nombre de pinturas de base acuosa.

Características de la pintura

-Actúa como impermeabilizante de alguna protección antioxidante.

- Decorativa.

Para aplicar una pintura primero hay que aplicar algún producto antioxidante que se llama pasivador y después se le aplica la pintura. Las pinturas están formadas por aglutinantes, disolventes o diluyentes y el pigmento. El diluyente sólo está para que la pintura se adhiera y después se evapore, el pigmento presenta la función de aportar color.

Pasivadores

Cuando un metal no sufre ningún tipo de agresión corrosiva por parte del medio que le rodea se dice que se encuentra pasivado.

La pasividad produce una finísima capa de óxido que evita la oxidación, pero en otros casos se crea una capa envolvente que evita la corrosión y la oxidación.

El pasivador más corriente es el minio de plomo, que corresponde al Pb_3O_4 . Otro pasivador es el cromato de zinc que se utiliza para proteger tuberías de acero.

La formación de la película depende de la resina o binder. Existen dos métodos:

- 1) Secado físico
- 2) Curado químico

Secado físico

- a) Brees y asfaltos

Se trata de productos de origen natural o de destilación de la hulla o del petróleo. Son hidrófobos. Presenta una mezcla de hidrocarburos parafínicos, aromáticos, fenoles, etc.

Entre las principales características se encuentra su elevada impermeabilidad, resistencia al agua y su resistencia química.

- b) Clorocaucho

Soluble en hidrocarburos aromáticos que presentan un peso molecular elevado. Su composición es por cloración del isopreno obtenido a partir del caucho. Además presenta un contenido en cloro del 65 – 68 %.

Entre las principales características se encuentra su resistencia al agua.

- c) Acrílicas

Solubles en hidrocarburos aromáticos.

- d) Vinílicas

Copolimerización del cloruro y acetato de vinilo.

Solubles en disolventes cetónicos y presenta características parecidas a las citadas anteriormente.

Curado químico

En el curado químico nos encontramos pinturas de dos componentes, por un lado la base y por otro lado el agente. Existen dos tipos: epoxy y poliuretanos.

Protección contra la corrosión

Las propiedades inhibidoras de la corrosión de los polímeros conductores fueron sugeridas por MacDiarmid en 1985.

Se han propuesto distintos mecanismos que pueden provocar esta protección contra la corrosión. Uno, o más de uno, es posible que ocurran al mismo tiempo. De todos modos, la naturaleza de ninguno de estos mecanismos ha sido suficientemente probada.

El primer mecanismo es un proceso galvánico por el cual el polímero tiene un potencial de oxidación más bajo que provoca que el material quede protegido. El polímero se oxida y forma una capa densa y muy adherente, de baja porosidad que protege el revestimiento y el metal. Como los polímeros oxidados son generalmente insolubles, al contrario de lo que pasa con el zinc que se incluye en muchos recubrimientos, la protección es mucho más duradera.

Otro mecanismo propuesto es que el polímero reacciona con la superficie del metal y contribuye a la formación de una capa de pasivación. Esta capa protege al metal, o bien mediante un efecto barrera, o bien mediante un cambio de potencial, o bien mediante los dos.

El tercer mecanismo consistiría en la formación de un campo eléctrico en la superficie del metal que restringiría el flujo de electrones del metal a las sustancias oxidantes.

Ejemplo práctico de corrosión: casco del buque.

Este tipo de corrosión tiene como característica fundamental el medio en el que se produce la corrosión, pues el agua de mar es el electrólito corrosivo por excelencia que tiene la naturaleza. El alto contenido salino del agua de mar, la convierte en un electrólito perfecto para el buen funcionamiento de la pila de corrosión, manteniendo en todo momento en contacto eléctrico los posibles ánodos y cátodos.

El anión cloruro, Cl^- , es el más nocivo debido a su pequeño volumen iónico, que le hace capaz de adentrarse en el producto de corrosión, agrietándolo, pasando posteriormente a la red metálica, iniciando y activando túneles de corrosión en el casco del buque.

El oxígeno desempeña un papel principal en los fenómenos de corrosión, ya que suministra la sustancia para que se produzca la reacción catódica.

Tipo de corrosión en el casco del buque

La corrosión en el casco del buque es un proceso de naturaleza electroquímica.

Hay un flujo de electricidad de unas áreas a otras de la superficie metálica a través del electrolito, que es el agua de mar, capaz de conducir la corriente.

Extremo anodico (activo)	Magnesio
	Zinc
	Aluminio, Cadmio
	Acero o Hierro
	Plomo
	Estano
	Niquel (estado activo)
	Latones
	Cobre
	Bronces
	Monel
	Niquel (estado pasivo)
	Titanio
	Acero inoxidable (estado pasivo)
	Plata
	Grafito
	Oro
Extremo catodico (noble)	Platino

Fig 10. Caracterización electroquímica de los materiales

Debido a esto, es muy importante tener claro el concepto de potencial de equilibrio que tienen los metales. A nivel práctico se usan las series galvánicas, para determinar quien va a actuar como cátodo y quien como ánodo.

Los fallos más abundantes ocurren por la formación de picaduras, corrosión en resquicios, corrosión galvánica, corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, ataque por cavitación, ataque por choque y corrosión selectiva.

Dentro de éste apartado vamos a hacer mención de los tipos de corrosión que mas frecuentemente se presentan en la obra viva del buque:

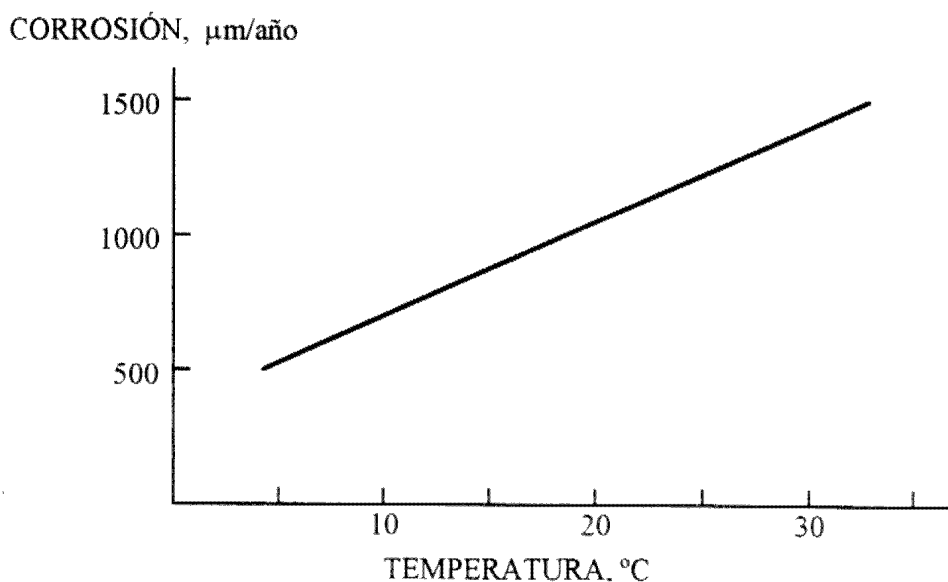
Factores controlantes de los mecanismos de la corrosión del casco de buque

Salinidad:

De unos mares a otros, las variaciones en la salinidad no son muy acusadas. La salinidad del mar está comprendida entre 33 - 37 ‰, dependiendo del lugar geográfico y de las condiciones climatológicas.

Después de estudios realizados a este respecto podemos concluir diciendo que débiles variaciones en la salinidad del agua de mar no parecen producir cambios apreciables en la corrosión del acero sumergido en este medio.

Temperatura:



La temperatura del agua de mar varía en función de la estación del año y de la posición geográfica del lugar. Los valores oscilan entre -2°C y 35°C.

Las velocidades de corrosión, previsiblemente más elevadas en aguas calientes tropicales, se van amortiguando por la existencia en este tipo de aguas de abundante crecimiento de organismos marinos, lo que lleva consigo una reducción del oxígeno en la superficie metálica.

Oxigeno:

Debido al alto pH del agua de mar, el agente oxidante es por excelencia el oxígeno disuelto.

La reducción del oxígeno disuelto está directamente relacionado con el proceso de oxidación del metal, y por lo tanto, todos los factores que influyen en la relación de oxígeno con la superficie del metal, influirán en el comportamiento de la corrosión .

Las velocidades de corrosión para los aceros de los buques son más severas cuando el sistema tiene oxígeno en abundancia.

El movimiento del agua de mar al afectar al transporte de oxígeno a las zonas catódicas, y a la eliminación de los productos de corrosión, puede contribuir en la magnitud del proceso corrosivo.

Método experimental

Reactivos

Entre los diferentes reactivos utilizados en nuestro proyectos nos encontramos los siguientes:

- Acetonitrilo
- Acetona
- N MetilPirrol
- EDOT (3,4- etilendioxitiofeno)
- Perclorato de Litio (LiClO_4)
- Polvo de plata disuelto en unas gotas de un disolvente (4- Metil – 2 – Pentanona)
- Agua destilada
- Mezcla crómica

El acetonitrilo se ha empleado como disolvente de la solución monomérica, el perclorato de litio como sal dopante y el metilpirrol y el EDOT son los monómeros. El 4 metil –2 pentanona se ha empleado como liquido conductor para medir la resistencia del polímero.



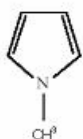
LiClO_4



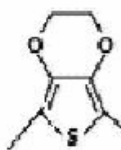
EDOT



N-MetilPirrol



N-MetilPirrol



EDOT

Metilpirrol (C_5H_7N)

- Facilmente inflamable.
- Irrita los ojos.
- Irrita la piel.
- Irrita las vias respiratorias.
- Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar.
- En caso de contacto con los ojos, lavense inmediata y abundantemente con agua y acudase a un médico.
- Usese indumentaria protectora adecuada.



Edot ($C_6H_6O_2S$):

- Nocivo en contacto con la piel.
- Nocivo por ingestion.
- Irrita los ojos.
- En caso de contacto con los ojos, lavense inmediata y abundantemente con agua y acudase a un medico.
- Usese indumentaria protectora adecuada.



Acetonitrilo(CH_3CN):

- Facilmente inflamable.
- Toxico por inhalacion.
- Toxico en contacto con la piel.
- Toxico por ingestion
- Conserve bajo llave.
- Mantengase fuera del alcance de los ninos.
- Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar.
- Quitese inmediatamente la ropa manchada o salpicada.
- En caso de accidente o malestar, acudase inmediatamente al medico (si es posible, muestrele la etiqueta).



4-Metil-2-pentanona:

- Fácilmente inflamable.
- Nocivo por inhalación.
- Irrita los ojos.
- Irrita las vías respiratorias.
- La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel.
- En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.
- No tirar los residuos por el desagüe.



Perclorato de litio (LiClO_4):

- Peligro de explosión al mezclar con materias combustibles.
- Nocivo por ingestión.
- Irrita los ojos.
- Irrita la piel.
- Irrita las vías respiratorias.
- Evítese el contacto con la piel.
- Evítese el contacto con los ojos.
- Quítese inmediatamente la ropa manchada o salpicada.



Acetona

- Facilmente inflamable.
- Nocivo por inhalacion.
- Irrita los ojos.
- Irrita las vias respiratorias.
- La exposicion repetida puede provocar sequedad o formacion de grietas en la piel.
- En caso de contacto con los ojos, lavense inmediata y abundantemente con agua y acudase a un médico.



Mezcla crómica (Cr^{+2} y Cr^{+3} en medio ácido)

- Facilmente inflamable.
- toxico por inhalacion.
- toxico en contacto con la piel.
- toxico por ingestion
- Conservese bajo llave.
- Mantengase fuera del alcance de los niños.
- Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar.
- Quitese inmediatamente la ropa manchada o salpicada.
- En caso de accidente o malestar, acudase inmediatamente al medico (si es posible, muestrele la etiqueta)



Las disoluciones que se han realizado en este proyecto presentan las siguientes características: se tratan de disoluciones de 50 ml de EDOT y N-MetilPirrol al 0,01 M. La sal dopante se trata de una disolución de 50 ml con una concentración 0,1 M.

	Volumen (ml)	Peso atómico (g)	Concentración (M)	Gramos (g)
Edot	50	142	0,01	0,071
N-MetilPirrol	50	81	0,01	0,041
Perclorato litio	50	106,4	0,1	0,532

Medio Ambiente

Respecto al medio ambiente se tendran que tener en cuenta lo dicho en la parte de seguridad, puesto que en esta se incluyen las especificaciones de cada reactivo respecto a este apartado.

Puntualizaremos en el hecho de que todas las disoluciones de generacion pertenecen al grupo de sustancias organicas cloradas (a causa del dopante).

El resto de productos se desechara en el bidon o pica correspondiente a sus caracteristicas, ya sea organico clorado o no clorado, inorganicos acidos o bases...

Los restos de solucion cromica iran a la pica de inorganicos acidos, pero la mayor parte se reciclara.

Material

- 1 Potenciostato / Galvanostato
- 2 Celdas electroquímicas
- 1 vidrio de reloj
- 1 embudo
- 1 vaso de precipitados de 100 mL
- 1 vaso de precipitados de 50 mL
- 2 pipetas Pasteur
- Placas de acero inoxidable
- Tapones
- 2 Matraces aforados de 50 mL
- 1 Borboteador
- 1 Espátula
- 2 Pesa sólidos
- 1 Mechero
- Pinzas
- 1 Balanza analítica
- Celo
- Porta objetos
- 1 Ordenador

A continuación se muestran algunos ejemplos de los materiales utilizados en el proyecto



Balanza analítica



Celda electroquímica



Borboteador

Método de trabajo

Seguidamente vamos a mostrar los pasos que hemos realizado para llevar a cabo cada una de las distintas actividades de nuestro proyecto

1. Encender los distintos aparatos electrónicos: balanza analítica, potencióstato / galvanostato y ordenador.
2. Extraer los materiales de la estufa para enfriar su temperatura ya que se encuentran dentro de una estufa a una temperatura de 70 °C
3. Limpiar los materiales
4. Preparar la solución monomérica correspondiente (monómero + sal dopante + disolvente).
5. Verter la disolución monomérica sobre la celda electrolítica.
6. Quemar el contraelectrodo.
7. Conectar los respectivos electrodos a la celda.
8. Borbotear la disolución con N₂ durante 5 – 10 minutos para crear una atmósfera inerte y de esta manera que el oxígeno del aire no se reduzca ya que podría falsear los resultados.
9. Desplazar la palanca desde la posición “EXT” a “DUMMY”.
10. Ejecutar la acción “SETUP” indicando los respectivos parámetros a los cuáles se desea que se lleve a cabo la actividad.
11. Apretar la opción “RUN” para ejecutar el experimento.
12. Una vez acabado el experimento extraer el electrodo de trabajo para su posterior proceso de secado.
13. Verter la solución monomérica en el recipiente que contiene los productos clorados, ya que nuestra disolución contiene la sal dopante (LiClO₄).
14. Llenar la celda electroquímica de solución crómica
15. Cerrar la llave de paso del N₂.
16. Limpiar el resto del material.
17. Secar el material.
18. Introducir el material en la estufa.
19. Apagar los aparatos electrónicos.

La mezcla crómica es una solución formada por 800 ml de ácido sulfúrico, 200 ml de agua destilada y 200 g de dicromato potásico.

Fundamento

Seguidamente realizaremos un estudio sobre los distintos elementos que constituyen nuestra celda electroquímica, principal centro de operaciones de nuestra investigación.

Celda electroquímica

Una celda electrolítica consta de dos conductores llamados electrodos, cada uno de los cuales está sumergido en una disolución electrolítica. En la mayoría de las celdas que interesarán, las disoluciones que rodean los dos electrodos son diferentes y deben estar separadas para evitar la reacción directa entre los reactivos. La forma más común de evitar que se mezclen es insertar un puente salino entre las disoluciones.

Las celdas electroquímicas pueden ser galvánicas o electrolíticas. En cualquier caso el cátodo es el electrodo en el cual ocurre la reducción y el ánodo es el electrodo en el cual ocurre la oxidación.

Celdas galvánicas

Las celdas galvánicas presentan las siguientes características:

- a) Almacenan energía eléctrica (ejemplo baterías).
- b) Ocurren espontáneamente
- c) Producen un flujo de electrones que va desde el ánodo al cátodo por un conducto externo. En la celda galvánica, el ánodo es negativo (ya que se liberan electrones en lugar de la oxidación) y el cátodo es positivo. La corriente de electrones va del polo negativo al positivo.

Celdas electrolíticas

- a) Requiere una fuente externa de energía eléctrica para funcionar.
- b) Se fuerza a los electrones: el ánodo es positivo y el cátodo negativo. La corriente de electrones va del polo positivo al negativo.

Los métodos electroanalíticos se dividen en los que tienen lugar en la interfase y los que ocurren en el seno de la disolución, siendo los primeros los que tienen mayor aplicación.

Los que tienen lugar en interfase se basan en fenómenos que se dan entre las superficies de los electrodos y la fina capa de disolución adyacente a estas superficies. A su vez se pueden dividir en dos grandes categorías, estáticos y dinámicos, en función de cómo operan las celdas electroquímicas, en ausencia o presencia de corriente:

- a) Métodos estáticos
- b) Métodos dinámicos

Los **métodos estáticos**, en los que hay ausencia de corriente y tienen una gran importancia debido a su velocidad y selectividad. Entre las distintas técnicas se halla la potenciometría y las valoraciones potenciométricas.

Los **métodos dinámicos**, en los que la corriente en las celdas electroquímicas juega un papel importante, son de varios tipos:

- a) Métodos dinámicos de potencial controlado, donde se controla el potencial de la celda mientras se lleva a cabo la medida de otras variables. Las técnicas dentro de dicha disciplina son la coulombimetría, la voltamperometría, las valoraciones amperométricas y la electrogravimetría.
- b) Métodos dinámicos a intensidad de corriente constante, la intensidad de corriente en la celda se mantiene constante mientras se recogen los datos. Las técnicas empleadas son las valoraciones coulombimétricas y electrogravimetría.

A continuación se muestra una figura de la celda electroquímica empleada en el proyecto. La celda posee cinco bocas cada una de las cuales será utilizada. Por una de ellas se coloca un burbujeador, con éste lo que hacemos es burbujear la solución con N_2 , para desplazar el oxígeno presente que puede interferir en nuestras determinaciones posteriores. El oxígeno molecular es una especie reducible en el intervalo de potenciales de trabajo y puede contribuir a la corriente medida. El N_2 deberá presaturarse con la solución antes de burbujear en la celda para evitar pérdidas por evaporación y se deberá mantener una atmósfera saturada con N_2 sobre la solución durante la medición para evitar el ingreso de oxígeno.

En las otras tres bocas se colocan el juego de electrodos (electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo), la otra boca queda libre.



Figura 11. Celda Electroquímica



Fig 12. Borboteador

Eléctrodos de referencia

El electrodo de referencia es un electrodo conocido, constante, e insensible a la composición de la disolución en estudio cuyo potencial de semicelda es conocido. Dicho electrodo consta de un conductor metálico y un electrolito de referencia. Los electrodos de referencia miden el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la disolución en que se introduzcan.

El electrodo de referencia ideal tiene que ser reversible y obedece a la ecuación de Nernst, presenta un potencial que es constante en el tiempo y vuelve al original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas. En la práctica los sistemas de referencia más usados son el de Calomelanos y el Ag/AgCl.

Electrodos de plata (Ag) / Cloruro de plata (AgCl)

El electrodo de plata / cloruro de plata consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio saturada con cloruro de plata. Los electrodos de plata / cloruro de plata tienen la ventaja que pueden utilizarse a temperaturas superiores a 60 °C, mientras que los electrodos de calomelanos no.

El electrodo de referencia de plata / cloruro de plata es el electrodo más comercializado. El valor de la energía es: (aq) $E^{\circ} = + 0, 199$



Fig 13. Electrodo de referencia Ag / AgCl

<i>Tipo de electrodo</i>	<i>Reacción electródica</i>	<i>Potencial a 25°C V vs. ENH</i>
Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$E = 0.276 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$ KCL sat. $E = 0.244 \text{ V}$ coeficiente temperatura: $- 0.65 \text{ mV/}^\circ\text{C}$
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$E = 0.6151 - 0.295 \log [\text{SO}_4^{2-}]$ K ₂ SO ₄ sat. $E = 0.710 \text{ V}$
Plata/cloruro de plata Ag/AgCl, Cl ⁻	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$E = 0.2224 - 0.0591 \log [\text{Cl}^-]$ coeficiente temperatura: $- 0.6\text{mV/}^\circ\text{C}$ 0.1 M KCl $E = 0.288 \text{ V}$ 1 M KCl $E = 0.222 \text{ V}$ agua mar $E = 0.250 \text{ V}$
Cobre/sulfato de cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E = 0.340 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}]$ CuSO ₄ sat. $E = 0.318 \text{ V}$, coeficiente temperatura: $- 0.9\text{mV/}^\circ\text{C}$
Zinc/agua de mar	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$E \cong - 0.80 \text{ V}$

Fig 14. Tabla de potenciales para electrodos de referencia

Eléctrodo de trabajo

En el electrodo de trabajo ocurre la reacción de interés y es el transductor de una información química en señal eléctrica. El electrodo de trabajo es el electrodo en el cuál se deposita el polímero a través de la técnica denominada cronoamperometría que comentaremos seguidamente. En este caso el electrodo adopta la función de ánodo en la celda, condición impuesta por el potenciostato. El electrodo de trabajo se trata de una barra rectangular de acero inoxidable AISI, óptima para nuestro estudio ya que de esta manera se evita que su posible oxidación forme reacciones secundarias pudiendo falsear los resultados.



Fig 15. Electro de trabajo (Barra acero inoxidable)

Contraelectrodo

El contraelectrodo o electrodo auxiliar es un conductor químicamente inerte tal como platino o grafito que permite la circulación de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. No hay paso de corriente a través del electrodo de referencia.

En nuestro caso el contraelectrodo corresponde al cátodo de la celda, y consiste al igual que el electrodo de trabajo en una placa de acero inoxidable. Para su correcta utilización es necesario quemar el contraelectrodo en cada ensayo para poder eliminar las posibles deposiciones de sal que se hayan podido formar en los continuos proceso de par-redox.



Fig 16. Contraelectrodo

Potenciostato

Un potenciostato es un instrumento que mide la tensión entre 2 electrodos de una celda (*electrodo de trabajo* y *electrodo de referencia*) y aplica la corriente necesaria a un tercer electrodo (*electrodo auxiliar*) para igualar el potencial medido con un potencial de referencia, el cual es generado por el mismo potenciostato, o suministrado por otro equipo, denominado *Generador Piloto*.

El potencial deseado se logra ajustando una resistencia variable conectado al electrodo auxiliar. Si el electrodo de trabajo comienza a desviarse del valor deseado, se reajusta manualmente una resistencia variable, haciendo que el potencial vuelva a su valor original.

La corriente que pasa entre los electrodos se mide con un galvanostato. Los potenciostatos modernos constan de generadores de ondas que permiten aplicar al electrodo de trabajo un perfil de potencial en función del tiempo como, por ejemplo, una serie de pulsaciones de potencial.



Fig 17. Potenciostato / Galvanostato

Galvanostato

El galvanostato se usa en los métodos dinámicos, en los que es necesario controlar la corriente que pasa por una célula electroquímica. Si la resistencia, R , del galvanostato es significativamente mayor que la resistencia de la célula electroquímica y el voltaje aplicado procedente del suministro de corriente es mucho mayor que el potencial de la célula, la corriente entre los electrodos, auxiliar y de trabajo, será igual a:

$$I = E_{ps} / R$$

El potencial del electrodo de trabajo, que cambia a medida que lo hace la composición de la célula electroquímica, se controla incluyendo un electrodo de referencia y un potenciómetro de alta impedancia.

Técnicas electroquímicas

A continuación vamos a llevar a cabo un estudio sobre las diversas técnicas electroquímicas que hemos empleado para realizar nuestro proyecto. Entre las diferentes técnicas estudiadas se encuentran la ciclovoltamperometría, la cronoamperometría y la cronopotenciometría.

Introducción a las técnicas electroquímicas

La caracterización de un polímero conductor suele estar restringida a técnicas superficiales, siendo especialmente usados los métodos electroquímicos, ópticos y espectroscópicos. Las técnicas electroquímicas, y entre ellas la ciclovoltametría, son particularmente útiles para la caracterización. A partir de ella es posible obtener información cualitativa y cuantitativa del material, siendo habitualmente utilizada para realizar estudios preliminares de nuevos sistemas. La ciclovoltametría muestra los potenciales a los cuales los procesos de oxidación y reducción ocurren, el rango de potencial en el cual el solvente es estable y el grado de reversibilidad y eficiencia de la reacción. La ciclovoltametría también suele ser utilizada para estudiar la influencia de la naturaleza del ión dopante, la capacidad del material para almacenar carga, y la respuesta a un potencial aplicado.

Dada la naturaleza conductora de estos materiales, la conductividad superficial es también uno de los parámetros habituales de caracterización; siendo el método de las cuatro puntas el más utilizado. Análisis térmico y ensayos mecánicos son importantes a la hora de caracterizar materiales compuestos como: termoplástico-polímero conductor o elastómero-polímero conductor.

Algunas técnicas más avanzadas, como la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) da evidencias del tipo de enlace que se forma durante la polimerización y también muestra resultados sobre el tipo de dopado. Aunque menos utilizada, la X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) también provee información importante de un nuevo polímero conductor, como la naturaleza de la especie dopante, grado de dopado, y los sitios de polimerización. La estructura y morfología del polímero se ven grandemente afectadas por el método de síntesis, para dar información al respecto el microscopio electrónico de barrido (SEM) es una herramienta básica. El SEM también muestra la influencia del dopado/desdopado en la morfología del material, sobre la naturaleza fibrilar o no del polímero, cristalinidad, etc.

Cuando se trata de evaluar la capacidad de proteger contra la corrosión de los polímeros conductores, las técnicas de monitoreo electroquímico por corriente directa (DC) y corriente alterna (AC) son herramientas fundamentales. Entre las primeras, las curvas Tafel, los métodos potenciodinámicos, la polarización cíclica y la técnica de corrosión galvánica nos dan información sobre el mecanismo y las velocidades de corrosión, entre otros. Por otro lado, la espectroscopía de impedancia electroquímica (técnica AC) es especialmente útil para entender la cinética de un sistema de corrosión electroquímico.

Existen dos grandes grupos relacionados con los métodos electroquímicos:

- a) *Métodos electroquímicos estacionarios* se caracterizan porque el transporte de materia al electrodo es por difusión y convección forzada. De forma que, a un potencial determinado la intensidad de corriente alcanza un valor independiente del tiempo.
- b) *Métodos electroquímicos transitorios* se caracterizan porque el transporte al electrodo se efectúa sólo por difusión. La intensidad de corriente es función del tiempo. Además de estos métodos se dividen en dos grandes grupos:

-Métodos potencioestáticos: Se aplica un potencial y se mide la intensidad en función del tiempo.

-Métodos galvanostáticos: Se controla la intensidad como función del tiempo y medimos el potencial en función del tiempo. Entre los métodos transitorios a potencial controlado se encuentra la ciclovoltamperometría cíclica.

Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado al mismo. Para ello se aplica un programa de potencial (en función del tiempo. p.ej. rampa lineal, onda cuadrada, etc.) y se observa el gráfico resultante corriente –m potencial ó voltamperograma.

Las especies químicas a analizar deben ser oxidables o reducibles sobre el electrodo (electroactivas). El parámetro que controla este proceso (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo.

A la corriente que resulta de la reacción electroquímica se la denomina corriente faradaica y se buscan condiciones donde ésta es proporcional a la concentración.

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador, o de trabajo.

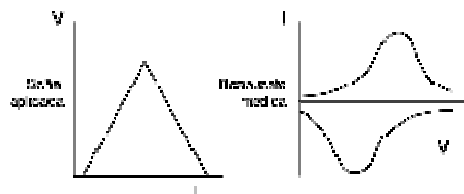
El método voltamperométrico consiste en aplicar una diferencia de potencial variable entre un electrodo de referencia y un microelectrodo indicador, llamado electrodo de trabajo, en contacto con el cual se va a producir una reacción del tipo:



La voltamperometría se basa en la medida de la intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización total de concentración. Para aumentar la polarización se utilizan microelectrodos, ya que tienen áreas superficiales de pocos milímetros cuadrados.

Una técnica complementaria a la anterior es la denominada voltametría cíclica, la cual, como su nombre indica, es una repetición de la variación lineal de voltaje y, como se muestra en la figura posterior, la duración del ciclo corresponde al tiempo de variación de voltaje. La información que esta técnica proporciona permite establecer el grado de reversibilidad de las reacciones y, en consecuencia, la degradación del electrodo. La industria de síntesis de sosa, entre otras, es usuaria de esta técnica a través de la selección de materiales para la fabricación de electrodos eficientes y durables.

FIGURA 8
Voltametría cíclica.



Resultados

Las condiciones con las cuales se han realizado las ciclovoltamperometrías son las siguientes:

CYCLIC VOLTAMMETRY

Comment	CO	prueba 10.1					
Purge Time	PT	pass	s	Initial Pot.	IP	-500.0E-3	V
Cond. Time	CT	pass	s	Vertex 1 Pot.	V1	1.600	V
Cond. Pot.	CP	pass	V	Vertex Delay	VD	pass	s
Dept. Time	DT	pass	s	Vertex 2 Pot.	V2	pass	V
Equil. Time	ET	10	s	Final Pot.	FP	-500.0E-3	V
Scan Rate	SR	100.0	mV/s	Curr. Range	CR	Auto	
Scan Incr.	SI	3.000	mV	No. of Cycles	NC	1	
Step Time	ST	30.00E-3	s	Store Cycle	SC	1	
No. of Points	NP	1401		IR Mode	IR	none	
Acq. Mode	AM	4/4		Uncomp. Res.	RU	0.0000	ohms
Rise Time	RT	high stability		Filter	FL	I 5.3Hz	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	AgCl 222.0E-3V	
Elec. Area	AR	4.000	cm ²	AUX A/D	AU	no	
Open Circuit	OC	305.0E-3	V				

Antes de proseguir con el estudio experimental de las ciclovoltamperometrías comentar algunos parámetros de interés

Purge Time → Tiempo por el cual se realiza la purga de la disolución monomérica que en este caso se lleva a cabo mediante el borboteo con N₂. El objetivo principal es crear una atmósfera inerte.

Working Elec. → Electrodo de trabajo, en este caso se trata de una placa de acero inoxidable (sólido).

Elec. Area → Área del electrodo de trabajo. En este proyecto se ha trabajado con áreas de 4 y 6 cm².

Inicial Pot y Vertex 1 Pot. → Las ciclovoltamperometrías trabajan fijando una diferencia de potencial, en nuestro caso entre 0,5 y 1,6 V.

Ref. Elec. → Electrodo de referencia. El electrodo de referencia utilizado en el proyecto es AgCl que presenta un valor de energía (E° = +0,22 V).

Una vez hemos comentado los aspectos teóricos proseguiremos a las ciclovoltamperometrías llevadas a cabo en nuestro estudio. Las ciclovoltamperometrías correspondientes al N-MetilPirrol y al EDOT.

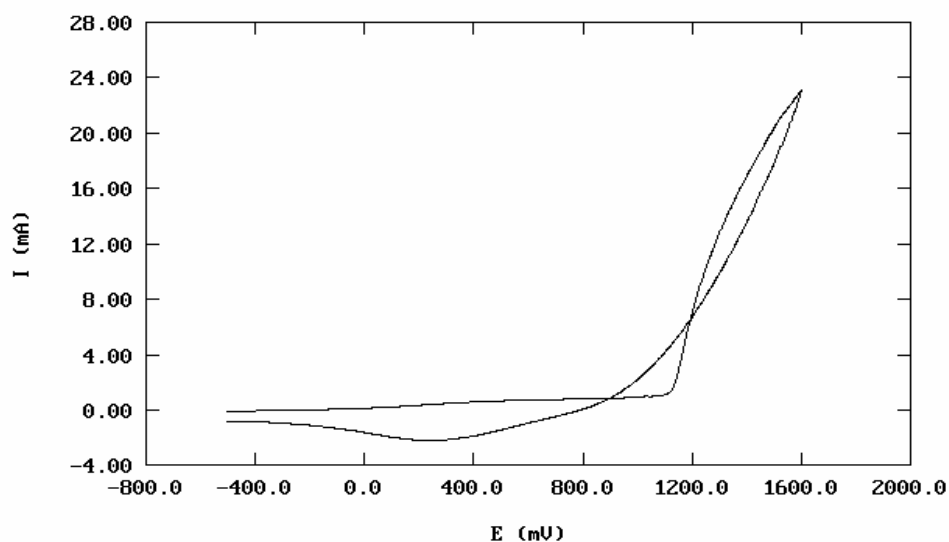


Fig 18. Ciclovoltamperometría N-MetilPirrol (-0,5 V a 1,6 V)

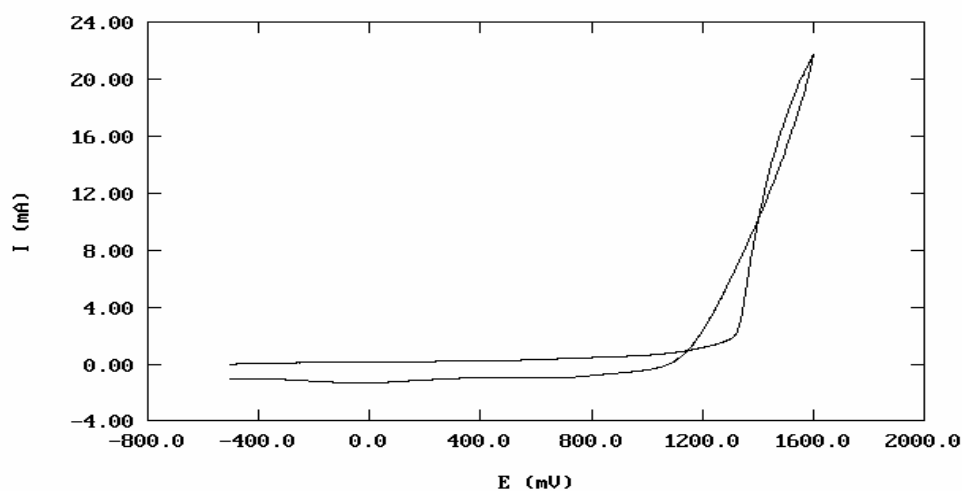


Fig 19. Ciclovoltamperometría EDOT (-0,5 a 1,6 V)

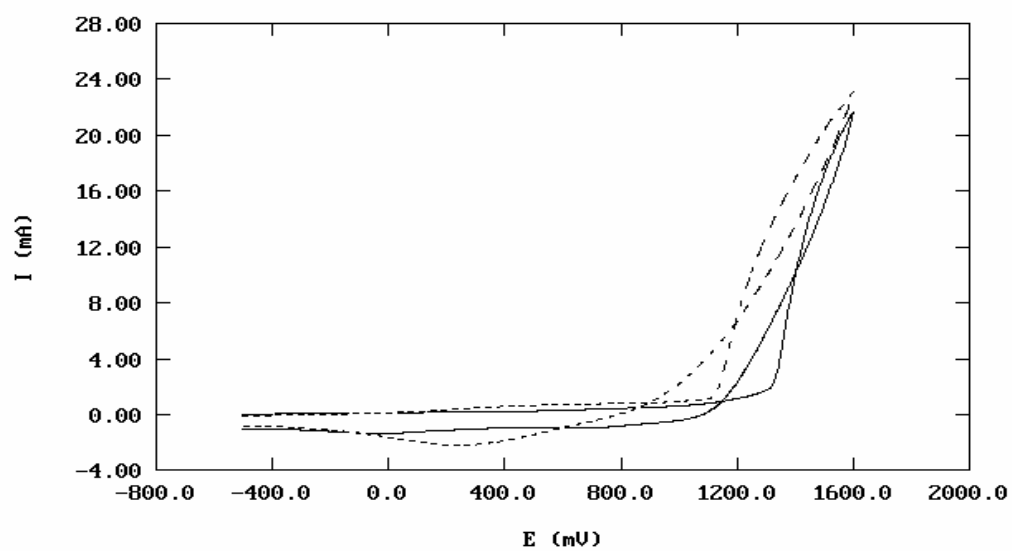
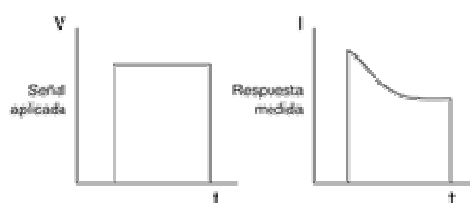


Fig 20. Superposición ciclovoltamperometrías N-MetilPirrol y EDOT

Cronoamperometría

La cronoamperometría consiste en la aplicación de un voltaje durante un cierto intervalo de tiempo y el registro de la corriente resultante en dicho lapso. Esta corriente se conoce como cronoamperometría de impulso sencillo y la variación de la corriente en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el voltaje. Esta técnica puede usarse para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, o incluso para mecanismos de transporte de especies electroactivas.

FIGURA 2
Cronoamperometría de impulso sencillo de voltaje.



El electrodo de trabajo, introducido en la disolución, se somete a un potencial inicial E_1 , correspondiente al potencial de doble capa eléctrica formada entre el electrodo y la disolución. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica tiene que ajustarse al nuevo potencial E_2 , de manera que, al recogerse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. A continuación, al irse oxidando la especie en cuestión, su concentración en el seno de la disolución va disminuyendo, con lo que disminuye la fuerza impulsora del proceso (que es la diferencia de concentración entre las inmediaciones del electrodo y la concentración en la disolución). Es por este motivo que va disminuyendo la corriente, cada vez migra menos monómero hacia el electrodo, haciéndose la corriente asintótica a 0. Esta variación de corriente, para un electrodo plano, está expresada por la ecuación de Cottrell:

$$I = nFAC \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} + i_c$$

. En la siguiente figura se observa la variación de la corriente capacitiva y la corriente farádica en función del tiempo:

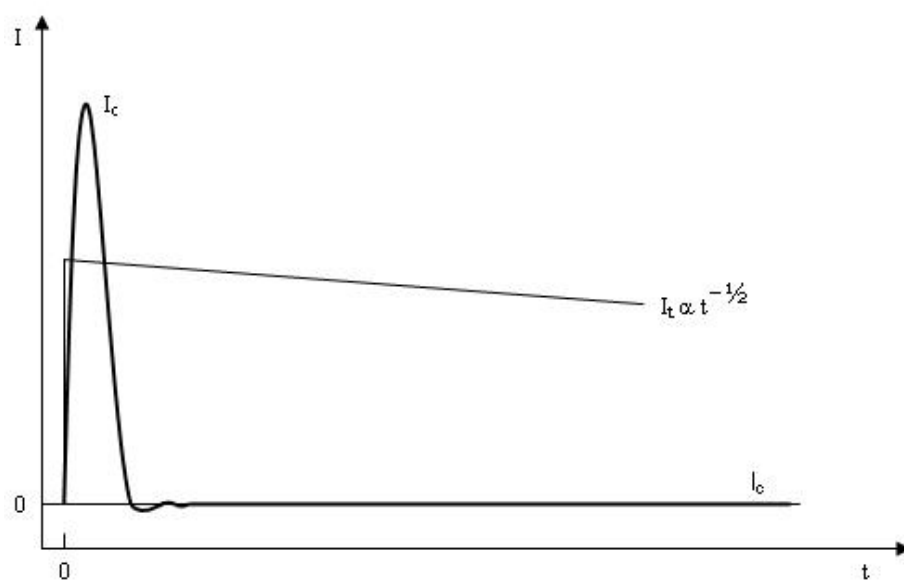


Fig. 21. Respuesta de la intensidad de corriente en una cronoamperometría.

Resultados

A continuación mostraremos un ejemplo de las condiciones en las cuales se han realizado las cronoamperometrías. Todas las cronoamperometrías se han realizado bajo el mismo potencial de 0 a 1,4 V y lo que difiere es el tiempo y la superficie del electrodo de trabajo. El tiempo empleado va desde los 300 segundos hasta los 1800 segundos, y la superficie entre 4 y 6 cm².

CHRONOAMPEROMETRY

Comment	CO						
Purge Time	PT	pass	s	Initial Pot.	IP	0.0000	V
Cond. Time	CT	pass	s	Pot. Step 1	E1	1.400	V
Cond. Pot.	CP	pass	V	Time Step 1	T1	500.0	s
Dept. Time	DT	pass	s	Pot. Step 2	E2	pass	V
Equil. Time	ET	10	s	Time Step 2	T2	pass	s
Time/Pt.	TP	300.0E-3	s	Curr. Range	CR	Auto	
No. of Points	NP	1677		IR Mode	IR	none	
Stop On	SO	Pass		Uncomp. Res.	RU	0.0000	ohms
Rise Time	RT	high stability		Filter	FL	I 5.3Hz	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	AgCl 222.0E-3U	
Elec. Area	AR	6.000	cm ²	AUX A/D	AU	no	
Open Circuit	OC	-37.00E-3	V				

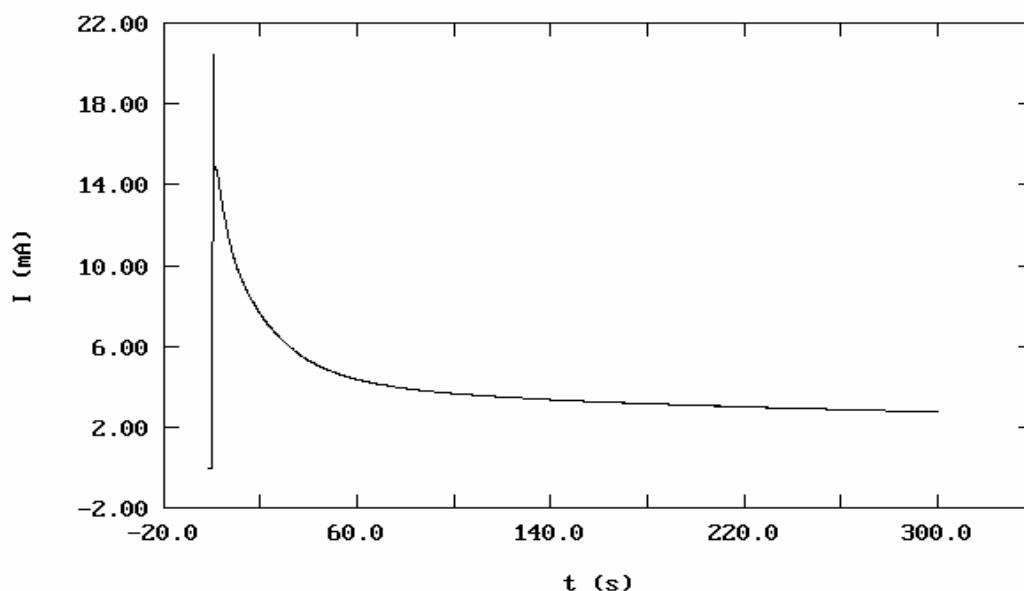


Fig 22. Cronoamperometría 300 segundos N-MetilPirrol (0 a 1,4 V)

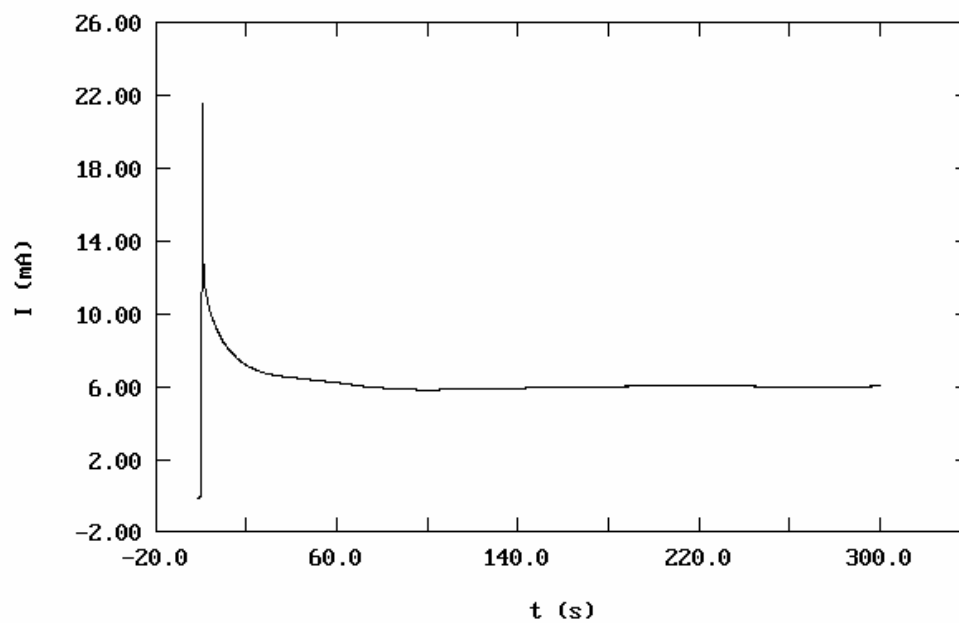


Fig 23. Cronoamperometría EDOT a 300 segundos (0 a 1,4 V)

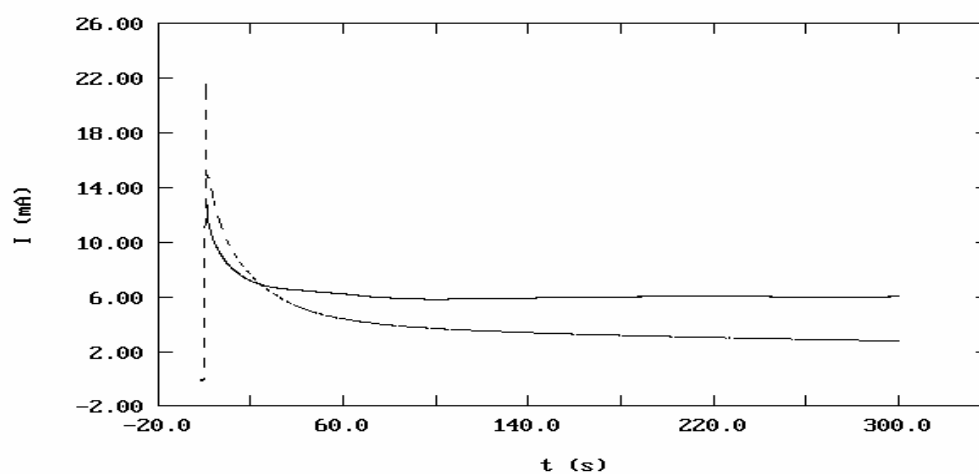


Fig 24. Cronoamperometría comparativa EDOT y N-MetilPirrol

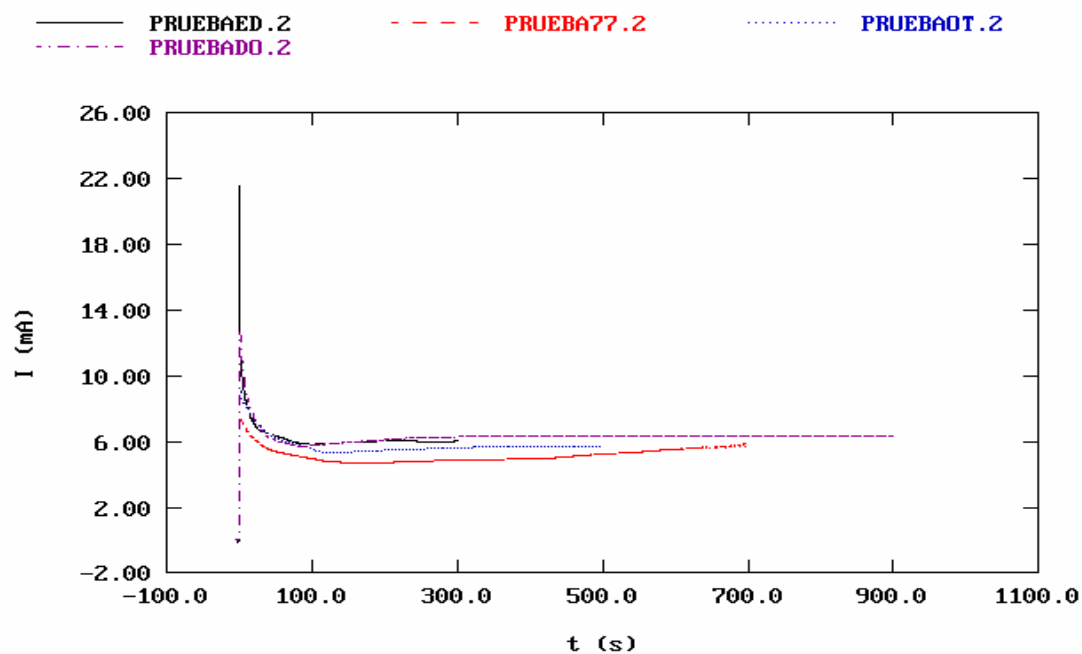


Fig 25. Cronoamperometrías EDOT a diversos tiempos 4 cm²

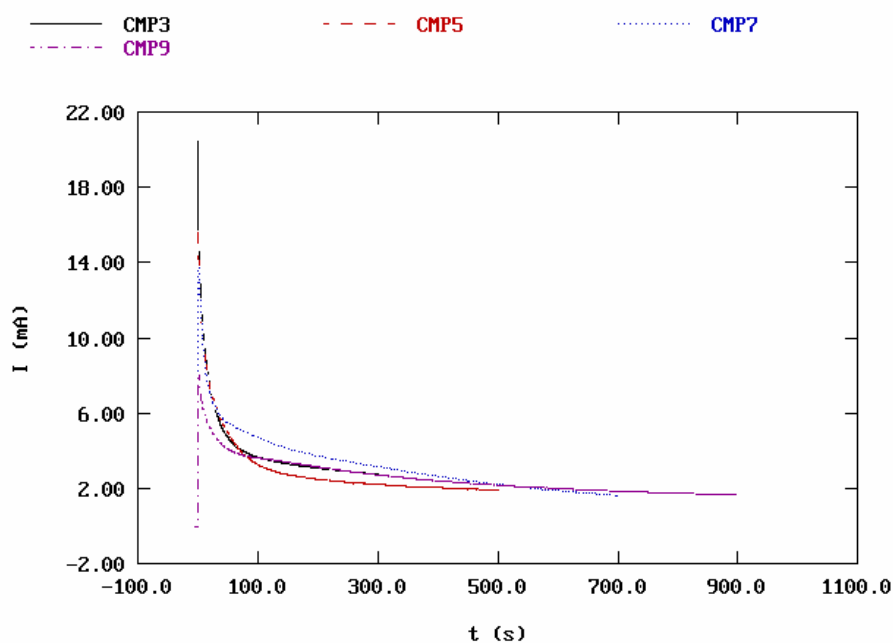


Fig 26. Cronoamperometría N-MetilPirrol a diversos tiempos 4 cm²

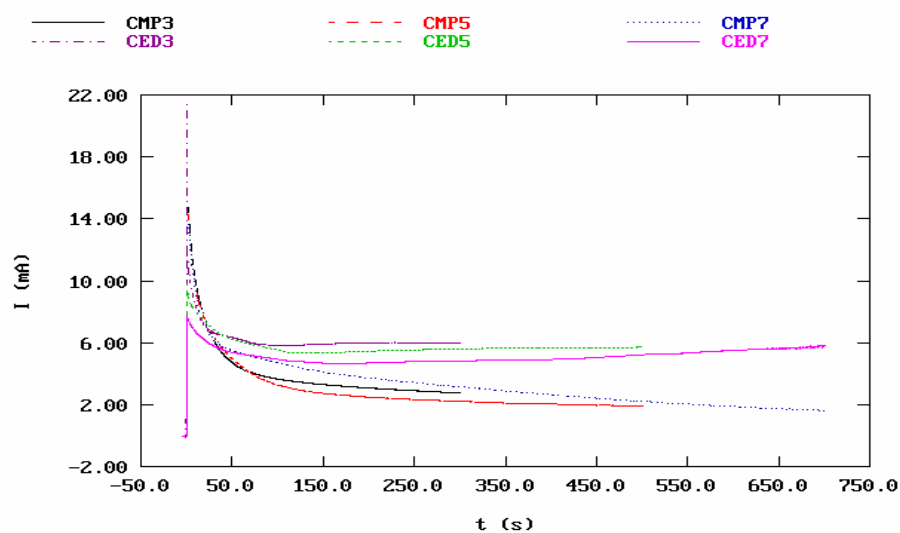


Fig 27. Cronoamperometría N-MetilPirrol y EDOT a diferentes tiempos 4cm^2

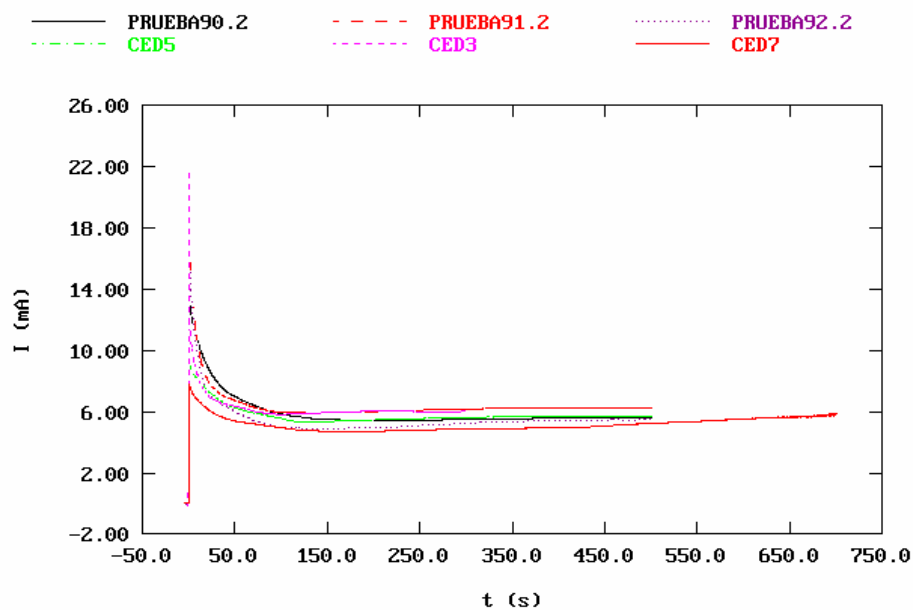


Fig 28. Cronoamperometría EDOT a 4cm^2 y 6cm^2

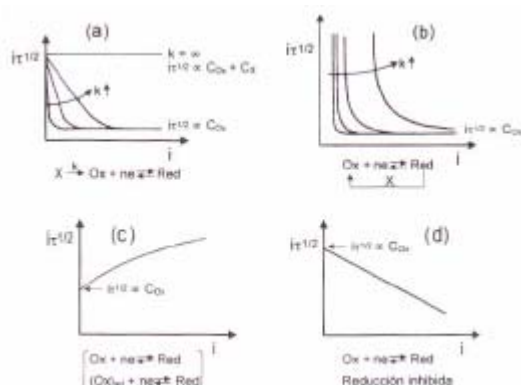
Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica que mediante la aplicación de una intensidad de corriente constante muestra la evolución del sistema en función del tiempo (variación que queda reflejada en los potenciogramas).



La forma del cronopotenciograma viene determinada por los cambios en la concentración de Ox y Red en la superficie del electrodo durante la electrolisis. El modelo matemático que nos describe este comportamiento es la ecuación que se conoce como ecuación de Sand.

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_{\infty}} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}}{2}$$



CHRONOPOTENTIOMETRY

Comment	CO						
Purge Time	PT	pass	s	Curr. Step1	I1	100.0E-3	A
Cond. Time	CT	pass	s	Time Step 1	T1	450.0	s
Cond. Pot.	CP	pass	V				
Dept. Time	DT	pass	s				
Dept. Pot.	DP	pass	V				
Equil. Time	ET	10	s				
Time/Pt.	TP	150.1E-3	s				
No. of Points	NP	170		Stop On	SO	Pass	
Rise Time	RT	high stability		Filter	FL	E 5.3Hz	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	AgCl 222.0E-3V	
Elec. Area	AR	4.000	cm ²	AUX A/D	AU	no	
Open Circuit	OC	647.0E-3	V				

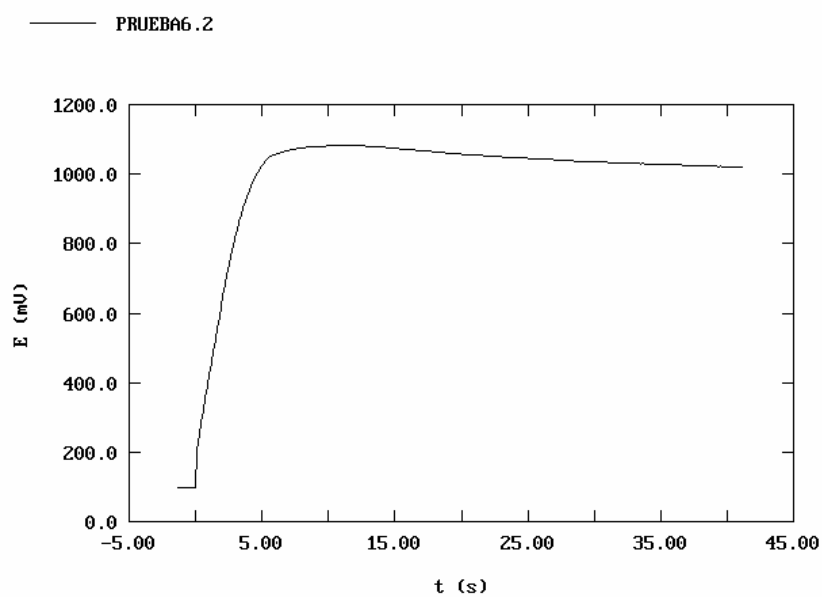


Fig 29. Cronopotenciometría N-MetilPirrol (0,1 A y 450 s)

Ensayos conductividad

Generación de films

En el estudio de nuestro proyecto se trabaja con los monómeros N-MetilPirrol y el EDOT con los que se han llevado a cabo estudios sobre determinadas propiedades, una de las cuales es la conductividad.

Para poder medir la conductividad del monómero en primer lugar hay que generarlo, cuestión que se ha llevado a cabo mediante la técnica electroquímica denominada cronoamperometría, explicada anteriormente, que consiste en la generación del polímero a través del paso de una intensidad de corriente fijando un potencial de entrada, en nuestro caso, de 0 a 1,4 V. El monómero generado se deposita sobre una placa de acero inoxidable.



Fig 30. Film generado sobre electrodo de trabajo

Una vez obtenemos el monómero sobre el electrodo de trabajo se extrae de la celda electroquímica y se pone a secar con aire. Por otro lado mientras esperamos el proceso de secado enganchamos una fina capa de celo sobre un portaobjetos donde depositaremos el polímero. Después del secado aplicamos con presión la placa de acero sobre el celo del portaobjetos y de esta manera obtenemos el film.

Otro aspecto a comentar es que en ocasiones no resulta fácil la realización del film debido a que es necesaria una buena capa de polímero, lo que implica un mayor tiempo en el proceso de la cronoamperometría. Así pues, después de haber realizado las experiencias oportunas el tiempo óptimo para una buena generación de film de N-MetilPirrol son aproximadamente 600 segundos.



Fig 31. Film N-MetilPirrol

En el caso del EDOT el tiempo óptimo para un buen film es aproximadamente de 1400 segundos.



Fig 32. Film EDOT

Conductividad

La conductancia está directamente relacionada con la facilidad que ofrece un material cualquiera al paso de la corriente eléctrica. La conductancia es lo opuesto a la resistencia. A mayor conductancia la resistencia disminuye y viceversa, a mayor resistencia, menos conductancia, por lo que ambas son inversamente proporcionales.

La conductividad, por su parte, es lo opuesto a la resistividad. La resistividad o resistencia específica de un material se representa con la letra griega “ ρ ” (rho). Por tanto, su inverso se puede representar matemáticamente por medio de la fórmula siguiente, en la que la letra griega “ σ ” (sigma) representa la conductividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Mientras mayor sea la conductividad de un material o elemento cualquiera, más fácilmente fluirá la corriente eléctrica por el circuito. La unidad de medida de la conductividad es el **siemens / m (S/m)**.

Por otro lado tenemos que el valor de la resistencia específica " ρ " (rho) de un material o conductor eléctrico cualquiera se obtiene multiplicando los ohm (Ω) de resistencia que posee un metro de ese material, por el área de su sección transversal medida en mm^2 . A continuación ese resultado se divide por la longitud que tiene dicho material o conductor eléctrico. Por tanto, la fórmula para realizar esa operación matemática será:

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

Así pues combinando las dos ecuaciones descritas anteriormente el valor de la conductividad (σ) resulta:

$$\sigma = \frac{L}{R * S}$$

siendo

L = longitud, distancia de la cual se quiere medir la conductividad (m)

R = resistencia (ohms)

S = sección transversal (mm^2)

Una vez conocido la forma de calcular la conductividad proseguiremos a su cálculo para los polímeros N-MetilPirrol, EDOT y Blends.

Para poder hallar la conductividad de dichos polímeros nos hemos encontrado que al general el film, (cronoamperometría), hemos utilizado un reactivo conductor para poder medir la resistencia, el reactivo en cuestión es polvo de plata disuelto en unas gotas de un disolvente (4- Metil – 2 – Pentanona), tal y como se muestra en la figura de color blanco.



Fig 33. Banda conductora sobre film

Una vez generado el film y marcado la distancia la cual queremos medir nuestra resistencia nos proponemos a dicho objetivo mediante un multímetro. Seguidamente colocamos unas pinzas en los bornes del portaobjetos (coloración blanquinosa) y mediante los electrodos del multímetro mediamos el valor de la resistencia.



Fig 34. Tester empleado para medir resistencia

Resultados

La figura que se adjunta a continuación muestra un film de forma ampliada con el que determinaremos la conductividad.

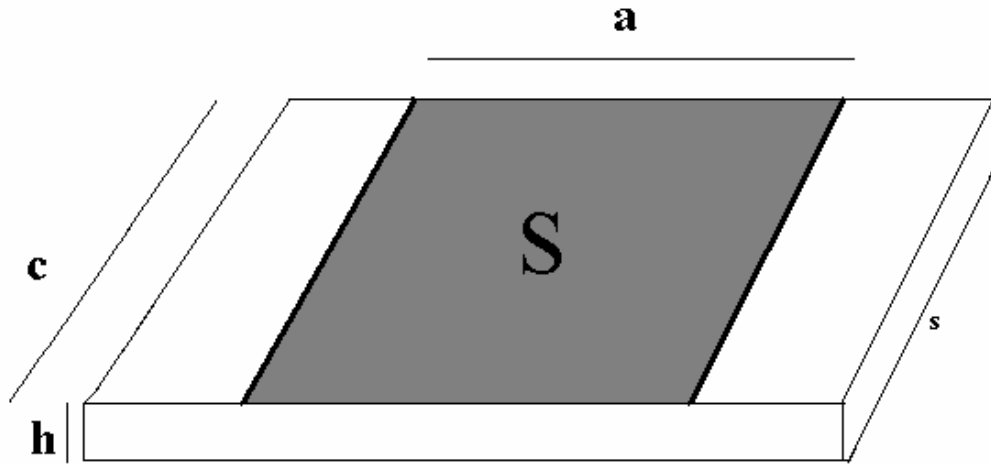


Fig 35. Dimensionado de nuestra placa

Anteriormente hemos deducido la ecuación de la conductividad a partir de la resistencia de específica cuya fórmula es la siguiente:

$$\sigma = \frac{L}{R * s}$$

Conociendo dicha magnitud intentaremos hallar la conductividad de los films teniendo en cuenta el dibujo de la parte superior. En nuestro caso particular identificar cada uno de los diferentes parámetros.

L = longitud entre los bornes, marcados con una línea de color negra, cuyo segmento vale “a” medido en cm.

R = resistencia medida entre los bornes marcados con una línea negra enganchados con unas pinzas a través de un tester. Su unidad ohms.

σ = conductividad medida entre los bornes marcados con una línea negra. Su unidad Sm / cm.

s = sección transversal del film. Cuyo cálculo se determina de la siguiente manera:

$$s = c * h$$

La incógnita que tenemos que despejar para hallar la conductividad es el valor del espesor que lo desconocemos (h) pero que lo podemos encontrar a partir de la ecuación de la densidad.

Considerando el volumen de S, como:

$$V(S) = a * c * h$$

y sabiendo que el área de S es:

$$A(S) = a * c$$

nos encontramos que:

$$V(S) = a * c * h = A(S) * h$$

Por lo tanto a partir de esta relación podemos hallar h

$$h = \frac{V(S)}{A(S)}$$

el volumen se puede relacionar con la densidad y la masa, con la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho}$$

Así pues el valor de h queda:

$$h = \frac{V(S)}{A(S)} \rightarrow h = \frac{m_{pol}}{\rho_{pol} * A(S)} \rightarrow h = \frac{m_{pol}}{\rho_{pol} * a * c}$$

El valor de la sección transversal es:

$$s = c * h$$

$$s = \frac{c * m_{pol}}{\rho_{pol} * a * c} \rightarrow s = \frac{m_{pol}}{\rho_{pol} * a}$$

Finalmente la ecuación de la conductividad queda de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{L}{R * s}$$

Sustituyendo todos los parámetros

$$\sigma = \frac{a}{R * \frac{m_{pol}}{\rho_{pol} * a}} \rightarrow \sigma = \frac{a^2 * \rho_{pol}}{R * m_{pol}}$$

Para nuestros cálculos la conductividad es igual a:

$$\sigma = \frac{a^2 * \rho_{pol}}{R * m_{pol}}$$

a = longitud entre los bornes medida en centímetros (cm).

ρ = densidad polímero medido en g / cm³.

R = resistencia entre los bornes medido en ohms.

m = masa polímero medido en gramos (gr)

σ = conductividad medida entre los bornes medida en Sm / cm.

N- MetilPirrol

Los cálculos expuestos sobre el N-MetilPirrol se encuentran realizados con una cronoamperometría de 700 segundos, con un potencial de 0 a 1,4 V y sobre una placa de acero inoxidable de 4 cm².

	Resistencia generación	a (longitud)	ρ (densidad polímero)	m (masa polímero)	σ (conductividad)
Film 1	254,7*10 ³ ohms	0, 7 cm	1,595 g / cm ³	1,03 * 10 ⁻⁴ gr	0, 029 S / cm
Film 2	110,13 * 10 ³ ohms	0, 5 cm	1,595 g / cm ³	6,33 * 10 ⁻⁵ gr	0, 057 S / cm
Film 3	458 * 10 ³ ohms	0, 6 cm	1,595 g / cm ³	6,207 * 10 ⁻⁵ gr	0,020 S / cm
Film 4	79,7 * 10 ³ ohms	0,6 cm	1,595 g / cm ³	7,186 * 10 ⁻⁵ gr	0, 10 S / cm
Film 5	146,8 * 10 ³ ohms	0, 5 cm	1,595 g / cm ³	5,79 * 10 ⁻⁵ gr	0, 046 S / cm

La conductividad media referida en el momento de la generación del film de N-MetilPirrol es de 0,050 S / cm.

$$\sigma = 0,050 \text{ S / cm}$$

Seguidamente realizaremos el estudio de la resistencia del N-MetilPirrol a lo largo del tiempo para otros films diferentes de los anteriores.

	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4	Film 5	Film 6
R (Gener.)	278,3* 10 ³	118,3*10 ³	137,7*10 ³	119,7*10 ³	103,8*10 ³	95,91*10 ³
R (+ 5hora)	435,2 *10 ³	221,4*10 ³	725*10 ³	182,5*10 ³	242,3*10 ³	133,6*10 ³
R (+ 3 días)	1,592*10 ⁶	842,1 * 10 ³	2, 232*10 ⁶	1,204*10 ⁶	1,412*10 ⁶	811,3*10 ³
R (+ 4 días)	2,225*10 ⁶	3,028 *10 ⁶	2,650*10 ⁶	1,492*10 ⁶	2,247*10 ⁶	1,325*10 ⁶
R (+ 5 días)	2,737*10 ⁶	4,085 *10 ⁶	3,090*10 ⁶	1,747*10 ⁶	2,654*10 ⁶	1,622*10 ⁶
R (+ 6 días)	4,363*10 ⁶	7,263 *10 ⁶	3,389*10 ⁶	1,958*10 ⁶	2,848*10 ⁶	2,004*10 ⁶
R (+ 7 días)	5,072*10 ⁶	8,265 * 10 ⁶	3,625*10 ⁶	2,102*10 ⁶	3,413*10 ⁶	3,488*10 ⁶
R(+ 10días)	“ OL”	10,237 *10 ⁶	4,477*10 ⁶	2,672*10 ⁶	4,592*10 ⁶	7,425*10 ⁶
R(+ 11días)	-	“OL”	4,883*10 ⁶	3,228*10 ⁶	5,011*10 ⁶	8,276*10 ⁶
R(+ 12días)	-	-	5,062*10 ⁶	3,283*10 ⁶	5,262*10 ⁶	“OL”
R(+ 13días)	-	-	5,227*10 ⁶	3,415*10 ⁶	5,602*10 ⁶	-
R(+ 14días)	-	-	5,311*10 ⁶	3,572*10 ⁶	5,588*10 ⁶	-
R(+ 17días)	-	-	6,284*10 ⁶	4,656*10 ⁶	7,053*10 ⁶	-
R(+ 18días)	-	-	6,583*10 ⁶	4,879*10 ⁶	7,234*10 ⁶	-
R(+20 días)	-	-	6,913*10 ⁶	5,127*10 ⁶	7,913*10 ⁶	-
R(+ 27días)	-	-	“OL”	“OL”	“OL”	-

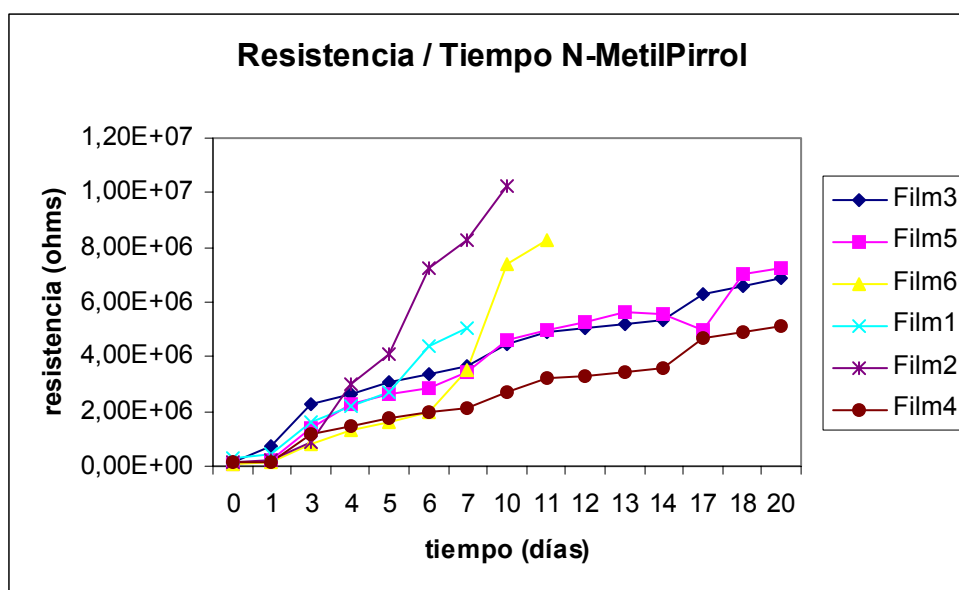


Fig 36. Resistencia / Tiempo N-MetilPirrol

A continuación se muestra el comportamiento de la conductividad del N-MetilPirrol con las condiciones citadas anteriormente.

σ (S / cm)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4	Film 5	Film 6
σ (Gener.)	0,0223	0,054	0,061	0,064	0,061	0,082
σ (+ 5 hor)	0,0141	0,029	0,014	0,042	0,0265	0,058
σ (+ 3días)	0,0038	0,0076	0,0037	0,00645	0,0045	0,0097
σ (+4días)	0,0027	0,0021	0,0031	0,0052	0,0028	0,0059
σ (+ 5días)	0,0024	0,0015	0,0026	0,00445	0,0024	0,0048
σ (+ 6días)	0,0014	0,00088	0,0024	0,00397	0,0026	0,0039
σ (+ 7días)	0,0012	0,00077	0,0022	0,00370	0,0018	0,0022
σ (+10días)	-	0,00062	0,0018	0,00291	0,0014	0,0010
σ (+11días)	-	-	0,00169	0,00241	0,00128	0,00095

σ (+12días)	-	-	0,00163	0,00237	0,00122	-
σ (+13días)	-	-	0,00158	0,0027	0,0011	-
σ (+14días)	-	-	0,00156	0,0021	0,000911	-
σ (+17días)	-	-	0,00131	0,0016	0,00088	-
σ (+18días)	-	-	0,00125	0,0015	0,00081	-
σ (+20días)	-	-	0,00119	0,0013	0,00077	-
σ (+27días)	-	-	-	-	-	-

	<i>a</i>	ρ	<i>M/Q</i>	<i>Q</i>	<i>S/S_t</i>	<i>m_{tot}</i>
Film 1	0,5 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19*10 ⁻⁴ g / C	1,402 C	0,30 / 4	6,50*10⁻⁵ g
Film 2	0,5 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19*10 ⁻⁴ g / C	1,337 C	0,30 / 4	6,20*10⁻⁵ g
Film 3	0,6 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19*10 ⁻⁴ g / C	1,284 C	0,36 / 4	7,15*10⁻⁵ g
Film 4	0,7 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19*10 ⁻⁴ g / C	1,548 C	0,42 / 4	1,02*10⁻⁴ g
Film 5	0,5 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19*10 ⁻⁴ g / C	1,337 C	0,30 / 4	6,20*10⁻⁵ g
Film 6	0,6 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19*10 ⁻⁴ g / C	1,637 C	0,24 / 4	6,07*10⁻⁵ g

Posteriormente se muestra la gráfica conductividad – tiempo del N-MetilPirrol, indicando que la conductividad se refiere a la media

Conductividad media (S / cm)	Tiempo (días)
0,057	Generación (0 días)
0,030	1
0,0059	3
0,0036	4
0,0030	5
0,0025	6
0,0019	7
0,0015	10
0,0013	11
0,0011	12

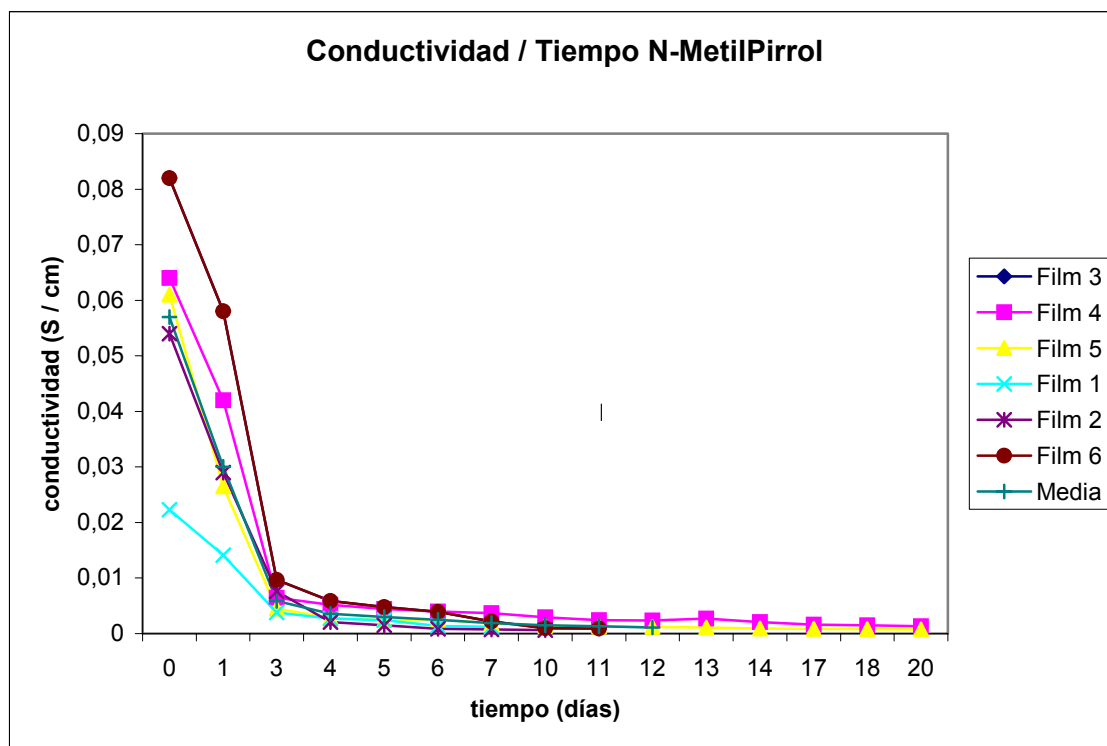


Fig 37. Conductividad / Tiempo N-MetilPirrol

EDOT

Los cálculos expuestos para hallar la conductividad del EDOT se han realizado con una cronoamperometría entre 1200 y 1500 segundos, con un potencial de 0 a 1,4 V y sobre una placa de acero inoxidable de 4 cm².

	Resistencia generación	a (longitud)	ρ (densidad polímero)	m (masa polímero)	σ (conductividad)
Film 1	2,7 ohms	0,6 cm	1,655 g /cm ³	7,36*10 ⁻⁴ gr	299,81 S /cm
Film 2	5,8 ohms	0,3 cm	1,655 g /cm ³	2,36*10 ⁻⁴ gr	108,00 S / cm
Film 3	2,7 ohms	0,2 cm	1,655 g /cm ³	1,45*10 ⁻⁴ gr	169,09 S / cm
Film 4	5,9 ohms	0,3 cm	1,655 g /cm ³	2,39*10 ⁻⁴ gr	105, 63 S / cm
Film 5	6,1 ohms	0,5 cm	1,655 g /cm ³	3,39*10 ⁻⁴ gr	200, 08 S / cm

La conductividad media referida en el momento de la generación del film de EDOT es de 176, 52 S / cm.

$$\sigma = 176, 52 \text{ S / cm}$$

Seguidamente realizaremos el estudio de la resistencia del EDOT a lo largo del tiempo para otros films distintos de los anteriores.

R (ohms)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4	Film 5	Film 6
R (Gener.)	2,2	3,6	6,1	2,7	5,8	6,9
R (+ 1 día)	3,7	4,9	8,9	5,9	8,3	11,5
R (+ 2 días)	4,4	5,3	11,4	7,5	9,4	12,1
R (+ 3 días)	9,7	7,8	13,6	9,2	10,5	16,5
R (+ 6 días)	10,8	8,2	14,1	10,1	11,2	19,4
R (+ 7 días)	11,8	8,8	14,5	10,9	11,9	20,7
R (+ 8 días)	12,2	9,4	14,9	11,5	12,4	21,4
R (+ 9 días)	13,4	9,9	15,2	12,1	12, 8	21,8
R(+ 10días)	13,9	10,4	15,6	12,7	13,3	22,5
R(+ 13días)	15,4	11,3	16,3	13,8	14, 8	23,8
R(+ 14días)	15,5	11,5	17,1	14, 5	15,2	24,2
R(+ 15días)	15,7	11,9	17,4	15,2	15,5	24,7
R(+ 16días)	15,8	12,3	18,1	15,5	16,1	25, 2
R(+ 17días)	15,9	12, 8	18,8	16,3	16,4	25,6
R(+ 29días)	16,5	13, 7	21,5	17,4	17,3	27,3
R(+ 37días)	16,7	14,2	22,6	18,1	19,4	28,1
R(+ 44días)	18,7	15,2	23,1	19,2	20,6	29,2

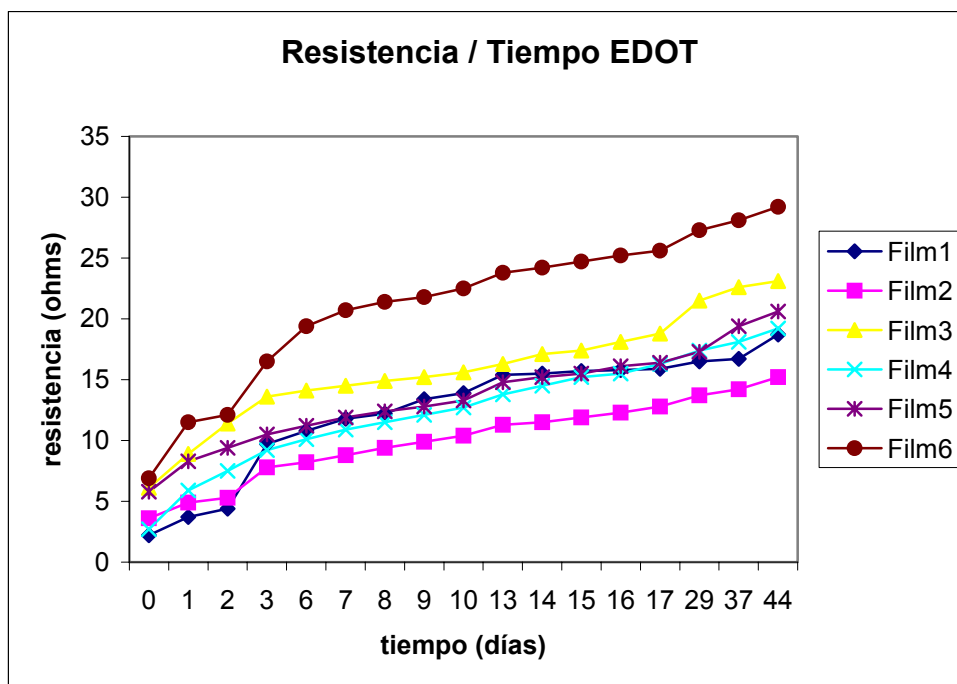


Fig 38. Resistencia / Tiempo EDOT

A continuación se muestra el comportamiento de la conductividad del N-MetilPirrol con las condiciones citadas anteriormente.

σ (S / cm)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4	Film 5	Film 6
σ (Gener.)	356	217	160	290	107	101
σ (+ 1día)	212	160	110	133	75	60,5
σ (+2días)	178	148	85,5	104	66,2	57,5
σ (+ 3días)	80,7	100	71,7	85,1	59,3	42,2
σ (+ 6días)	72,5	95,4	69,2	77,5	55,6	35,9
σ (+ 7días)	66,3	88,9	67,3	71,8	52,3	33,6
σ (+ 8días)	64,1	82,9	65,5	68,0	50,2	32,5
σ (+ 9días)	58,4	79,1	64,2	64,7	48,6	31,9
σ (+10días)	56,3	75,2	62,5	61,6	46,8	30,9
σ (+13días)	50,8	69,3	59,8	56,7	42,1	29,2
σ (+14días)	49,8	68,1	57,1	54,1	40,9	28,7
σ (+15días)	49,5	65,8	56,2	51,5	40,1	27,6
σ (+16días)	49,2	63,6	53,9	48,2	38,6	27,2
σ (+17días)	48,9	61,1	45,4	45,1	37,9	25,5
σ (+29días)	47,4	55,1	43,2	43,2	36,1	24,8
σ (+37días)	46,9	51,5	42,2	40,8	32,4	23,8

	A	ρ	M/Q	Q	S/S_t	m_{tot}
Film 1	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	7,251 C	0,12 / 4	1,90*10 ⁻⁴ g
Film 2	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	7,637 C	0,12 / 4	2,02*10 ⁻⁴ g
Film 3	0,5 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	7,758 C	0,20 / 4	3,39*10 ⁻⁴ g
Film 4	0,2 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	8,325 C	0,08 / 4	1,45*10 ⁻⁴ g
Film 5	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	9,020 C	0,12 / 4	2,36*10 ⁻⁴ g
Film 6	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	7,251 C	0,12 / 4	1,90*10 ⁻⁴ g

Conductividad media (S / cm)	Tiempo (días)
205,16	0
125,08	1
106,53	2
73,21	3
67,68	6
63,66	7
60,53	8
57,81	9
55,55	10
51,31	13
49,78	14
48,45	15
46,78	16
43,98	17
41,63	29
39,6	37

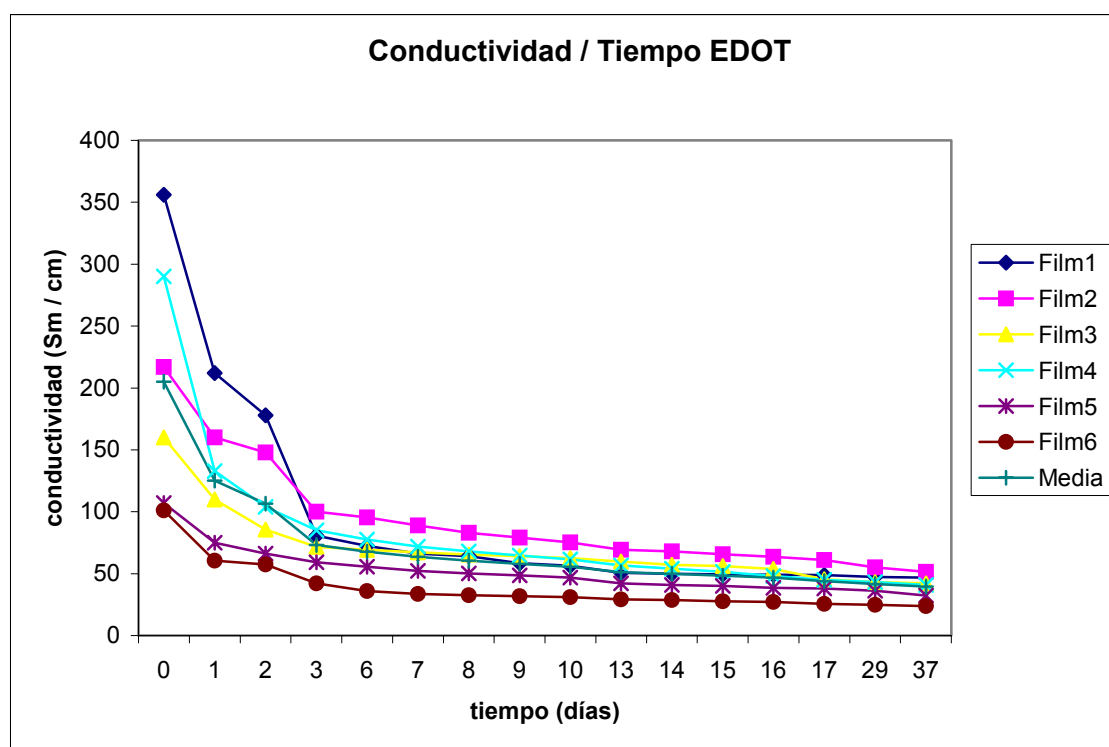


Fig 39. Conductividad / Tiempo EDOT

BLEND (3 capas)

El blend de 3 capas está constituido por una primera capa de EDOT , una segunda de N-MetilPirrol y finalmente una capa de EDOT. Para los casos de los films 1 y 2 los tiempos han sido los siguientes: 900 segundos (EDOT) – 300 segundos (N-MetilPirrol) –700 segundos (EDOT). En los films 3 y 4 los tiempos se han establecido de la siguiente manera: 700 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) –700 segundos (EDOT). Las condiciones de la cronoamperometría se realizaron con un potencial de 0 a 1,4 V y sobre una placa de acero inoxidable de 4 cm².

	Resistencia generación	a (longitud)	ρ (densidad polímero)	m (masa polímero)	σ (conductividad)
Film 1	7,4 ohms	0,3 cm	1,62 g cm ⁻³	3,33*10 ⁻⁴ g	59,16 S cm⁻¹
Film 2	5,9 ohms	0,3 cm	1,62 g cm ⁻³	3,33*10 ⁻⁴ g	74,20 S cm⁻¹
Film 3	4,8 ohms	0,3 cm	1,66 g cm ⁻³	3,01*10 ⁻⁴ g	96,67 S cm⁻¹
Film 4	6,5 ohms	0,5 cm	1,63 g cm ⁻³	7,93*10 ⁻⁴ g	79,05 S cm⁻¹

$$\sigma = 77,27 \text{ S / cm}$$

Seguidamente realizaremos el estudio de la resistencia del Blend de 3 capas a lo largo del tiempo.

R (ohms)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
R (Gener.)	7,4	5,9	4,8	6,5
R (+ 1 día)	10,2	8,8	7,5	8,2
R (+ 4 días)	11,1	10,1	9,7	12,8
R (+ 5 días)	11,5	10,7	10,2	13,5
R (+ 6 días)	11,9	11,1	10,6	13,9
R (+ 7 días)	12,5	11,5	10,9	14,4
R (+19días)	16,7	16,3	15,6	19,8
R (+22días)	17,4	17,2	16,1	20,2
R(+ 24días)	17,9	18,2	16,6	20,8
R(+ 27días)	18,4	18,9	17,4	21,4
R(+ 30días)	18,9	19,3	17,8	21,9
R(+ 35días)	20,2	19,7	18,5	22,4
R(+ 38días)	20,8	20,1	18,9	22,9
R(+ 40días)	21,3	20,5	19,6	23,4
R(+ 42días)	21,9	21,1	20,2	23,8

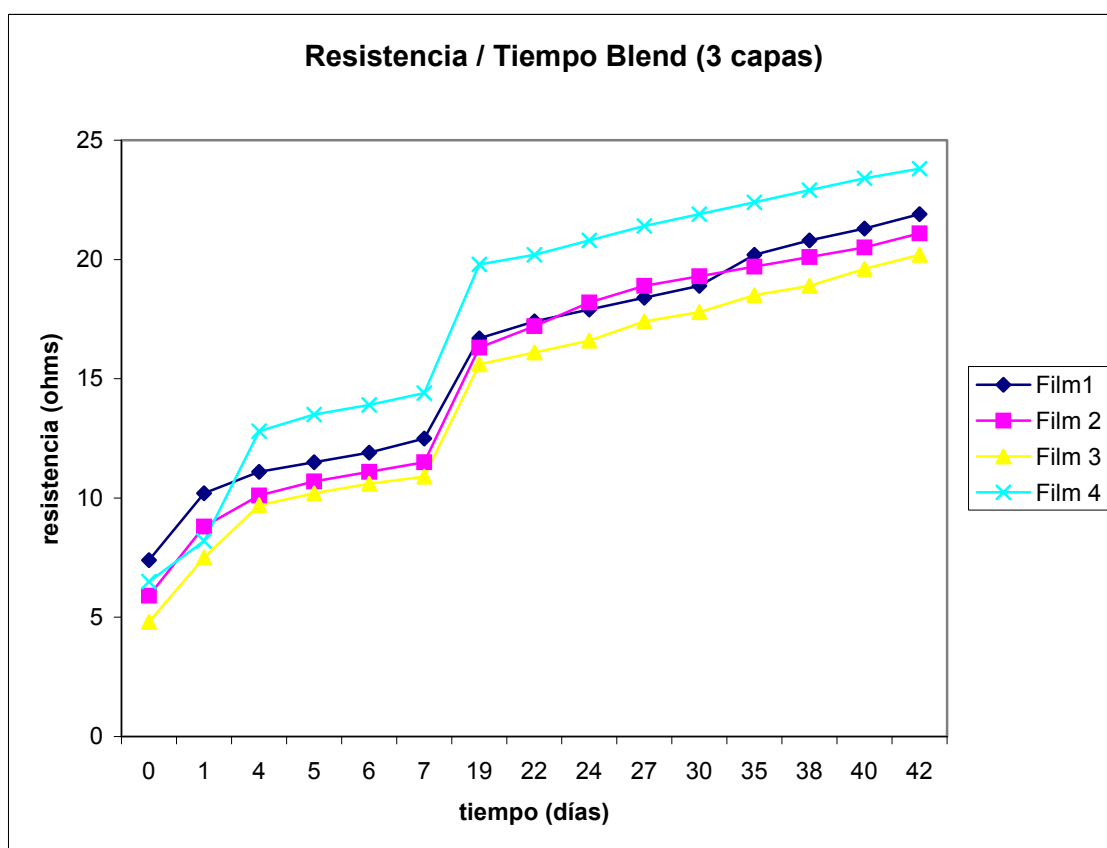


Fig 40. Resistencia / Tiempo Blend 3 capas

Film 1	A	ρ	M / Q	Q	S / S _{tot}	M _{capa}	% M _{tot}
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,986 C	0,12 / 4	0,00013 g	40, 19
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	3,292 C	0,12 / 4	0,000061 g	19,02
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	5,254 C	0,12 / 4	0,000138 g	40,49

M_{tot} = 0,00033 g

El film 2 presenta las mismas condiciones que el film 1.

Film 3	A	ρ	M / Q	Q	S / S_{tot}	M_{capa}	% M_{tot}
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,525 C	0,12 / 4	0,00011 g	36, 06
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,436 C	0,12 / 4	0,000045 g	14,75
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	5,982 C	0,12 / 4	0,00015 g	49,18

$$\mathbf{M_{tot} = 0,000305 \text{ g}}$$

Film 4	A	ρ	M / Q	Q	S / S_{tot}	M_{capa}	% M_{tot}
Capa EDOT	0,5 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,525 C	0,30 / 4	0,00029 g	37, 32
Capa N-Metil	0,5 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,436 C	0,30 / 4	0,000011 g	14,24
Capa EDOT	0,5 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	5,982 C	0,30 / 4	0,00039 g	49,43

$$\mathbf{M_{tot} = 0,00079 \text{ g}}$$

A continuación se muestra el comportamiento de la conductividad del Blend de 3 capas con las condiciones citadas anteriormente.

σ (S / cm)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
σ (Gener.)	59,16	74,20	103,40	79,05
σ (+ 1día)	42,92	49,75	66,17	62,66
σ (+4días)	39,44	43,35	51,16	40,14
σ (+ 5días)	38,07	40,91	48,66	38,06
σ (+ 6días)	36,79	39,44	46,82	36,96
σ (+ 7días)	35,02	38,07	45,53	35,68
σ (+19días)	26,21	26,86	31,81	25,95
σ (+22días)	25,16	25,45	30,82	25,43
σ (+24días)	24,46	24,05	29,90	24,70
σ (+27días)	23,79	23,16	28,52	24,01
σ (+30días)	23,16	22,68	27,88	23,46
σ (+35días)	21,67	22,22	26,82	22,94
σ (+38días)	21,04	21,78	26,26	22,43
σ (+40días)	20,55	21,35	25,32	21,96
σ (+42días)	19,99	20,75	24,57	21,59

Conductividad media (S / cm)	Tiempo (días)
78,95	0
55,37	1
43,52	4
41,42	5
40,00	6
38,57	7
27,70	19
26,71	22
25,77	24
24,87	27
24,29	30
23,41	35
22,87	38
22,29	40
21,72	42

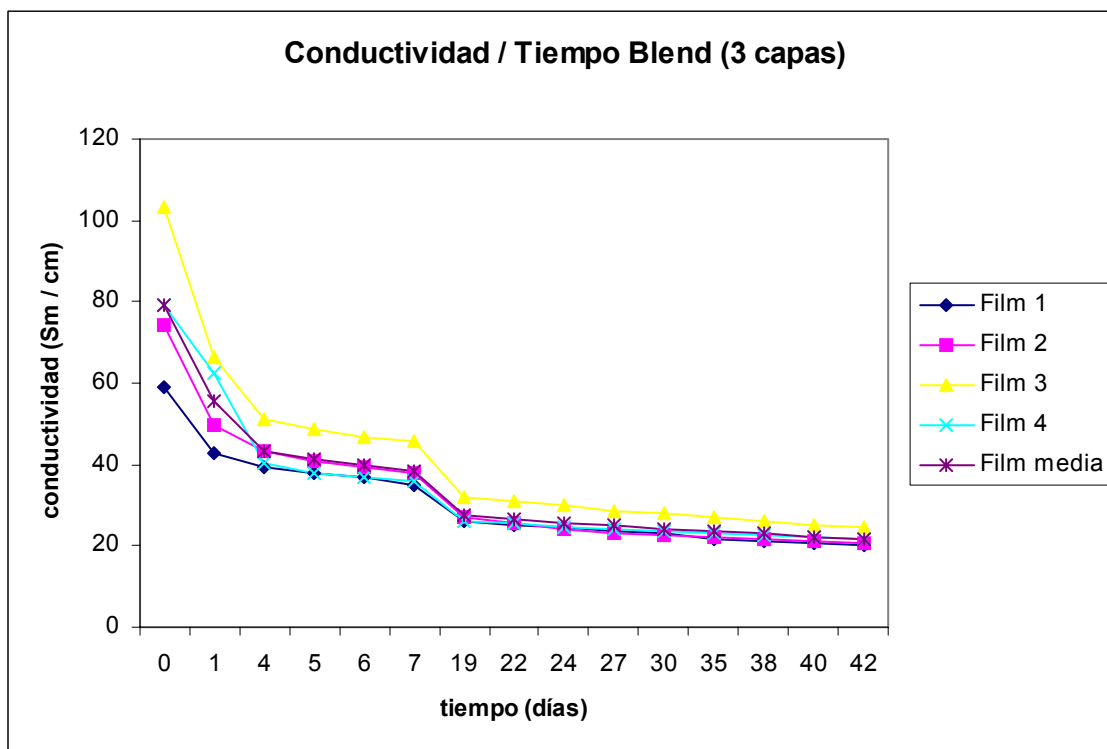


Fig 41. Conductividad / Tiempo diferentes films Blend 3 capas

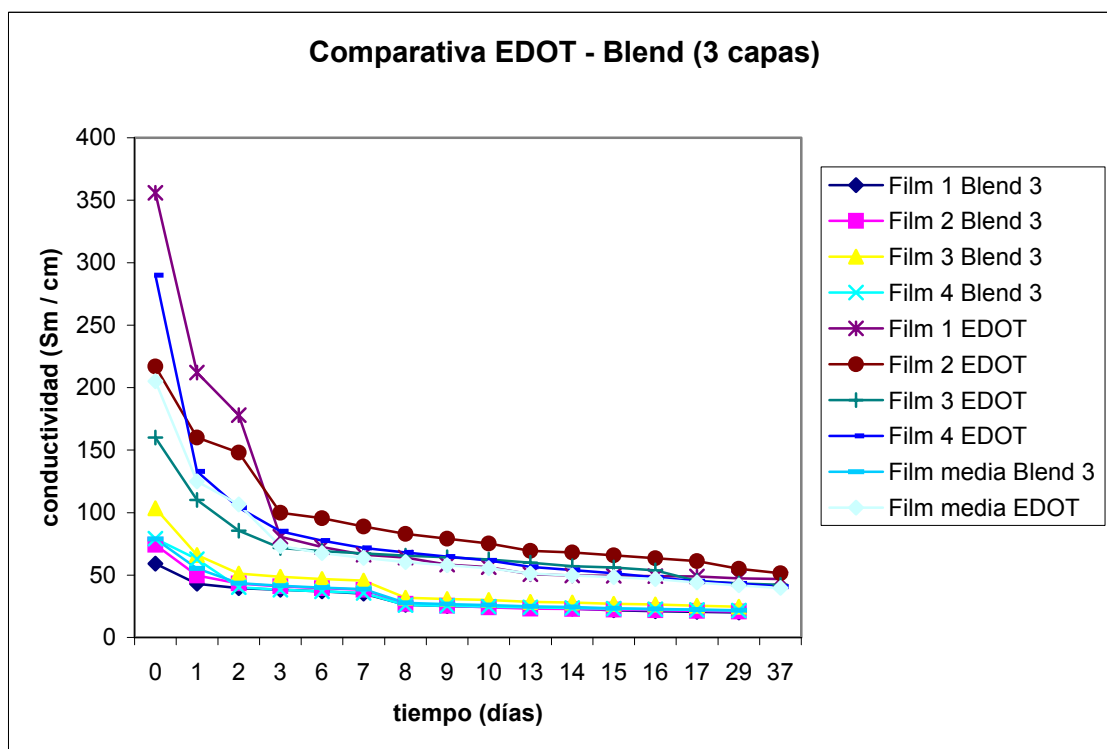


Fig 42. Comparativa conductividad EDOT / Blend 3 capas

BLEND (5 capas)

El blend de 5 capas está constituido por una primera capa de EDOT , una segunda de N-MetilPirrol, una capa de EDOT, otra capa de N-MetilPirrol y finalmente una capa de EDOT. Para los casos de los films 1 y 2 los tiempos han sido los siguientes: 900 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 500 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 500 segundos (EDOT) . En los films 3 y 4 los tiempos se han establecido de la siguiente manera: 700 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 500 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 700 segundos (EDOT). Las condiciones de la cronoamperometría se realizaron con un potencial de 0 a 1,4 V y sobre una placa de acero inoxidable de 4 cm².

	Resistencia generación	a (longitud)	ρ (densidad polímero)	m (masa polímero)	σ (conductividad)
Film 1	7,4 ohms	0,4 cm	1,59 g cm ⁻³	7,77*10 ⁻⁴ g	44,64 S cm⁻¹
Film 2	5,8 ohms	0,3 cm	1,64 g cm ⁻³	4,67*10 ⁻⁴ g	54,49 S cm⁻¹
Film 3	5,6 ohms	0,4 cm	1,64 g cm ⁻³	6,27*10 ⁻⁴ g	74,73 S cm⁻¹
Film 4	4,3 ohms	0,3 cm	1,63 g cm ⁻³	5,85*10 ⁻⁴ g	58,31 S cm⁻¹

$$\sigma = 58,04 \text{ S / cm}$$

Seguidamente realizaremos el estudio de la resistencia del Blend de 5 capas a lo largo del tiempo.

R (ohms)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
R (Gener.)	7,4	5,8	5,6	4,3
R (+ 1 día)	9,1	7,7	7,2	6,2
R (+ 4 días)	12,4	10,7	12,6	10,3
R (+ 5 días)	13,6	11,5	14,9	11,2
R (+ 6 días)	14,2	12,4	16,1	12,5
R (+ 7 días)	15,1	13,1	17,8	13,4
R (+19días)	22,6	21,7	26,8	19,6
R (+22días)	24,1	22,9	27,6	21,2
R(+ 24días)	25,3	23,6	28,2	22,1
R(+ 27días)	26,2	25,1	30,1	22,8
R(+ 30días)	26,9	27,2	31,2	23,7
R(+ 35días)	28,4	29,3	31,8	24,2
R(+ 38días)	29,3	30,7	32,7	25,1
R(+ 40días)	30,2	31,4	33,9	25,9
R(+ 42días)	31,2	32,6	34,2	26,2

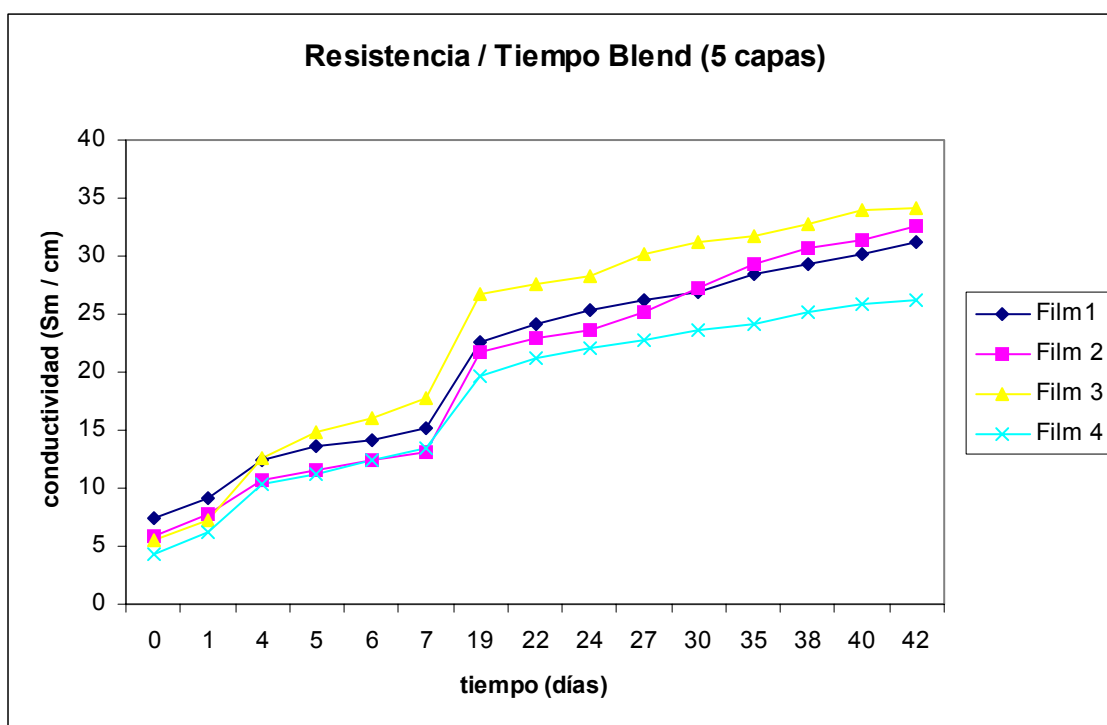


Fig 43. Resistencia / Tiempo Blend (5 capas)

Film 1	A	ρ	M / Q	Q	S / S _{tot}	M _{capa}	% M _{tot}
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,969 C	0,20 / 4	0,00021 g	27,27
Capa N-Metil	0,4 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	1,952 C	0,20 / 4	0,000060 g	7,79
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,194 C	0,20 / 4	0,00018 g	23,37
Capa N-Metil	0,4 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,710 C	0,20 / 4	0,000083	10,77
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	5,427 C	0,20 / 4	0,00023 g	30,83

$$M_{tot} = 0,00077 \text{ g}$$

Film 2	A	ρ	M / Q	Q	S / S_{tot}	M_{capa}	% M_{tot}
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,969 C	0,12 / 4	0,00013 g	27,77
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	1,952 C	0,12 / 4	0,000032 g	7,74
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,194 C	0,12 / 4	0,00011 g	23,50
Capa N-Metil	0,4 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,710 C	0,12 / 4	0,000050 g	10,68
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	5,427 C	0,12 / 4	0,00014 g	30,34

M_{tot} = 0,00046 g

Film 3	A	ρ	M / Q	Q	S / S_{tot}	M_{capa}	% M_{tot}
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,525 C	0,16 / 4	0,00015 g	24,54
Capa N-Metil	0,4 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,125 C	0,16 / 4	0,000052 g	8,51
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	3,961 C	0,16 / 4	0,00013 g	21,27
Capa N-Metil	0,4 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	3,193 C	0,16 / 4	0,000079 g	12,92
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	5,886 C	0,16 / 4	0,00020 g	32,73

M_{tot} = 0,00061 g

Film 4	A	ρ	M / Q	Q	S / S_{tot}	M_{capa}	% M_{tot}
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,525 C	0,15 / 4	0,00014 g	24,30
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,125 C	0,15 / 4	0,000049 g	8,50
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	3,961 C	0,15 / 4	0,00012 g	20,83
Capa N-Metil	0,4 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	3,193 C	0,15 / 4	0,000074 g	12,84
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	5,886 C	0,15 / 4	0,00019 g	33,50

M_{tot} = 0,00057 g

A continuación se muestra el comportamiento de la conductividad del Blend de 5 capas a lo largo del tiempo

σ (S / cm)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
σ (Gener.)	44,6	54,5	74,7	58,3
σ (+ 1día)	36,3	41,0	58,1	40,4
σ (+4días)	26,6	29,5	33,2	24,3
σ (+ 5días)	24,3	27,5	28,1	22,4
σ (+ 6días)	23,3	25,5	26,0	20,1
σ (+ 7días)	21,9	24,1	23,5	18,7
σ (+19días)	14,6	14,6	15,6	12,8
σ (+22días)	13,7	13,8	15,2	11,8
σ (+24días)	13,1	13,4	14,8	11,3
σ (+27días)	12,6	12,6	13,9	11,0
σ (+30días)	12,3	11,6	13,4	10,6
σ (+35días)	11,6	10,8	13,2	10,4
σ (+38días)	11,3	10,3	12,8	9,99
σ (+40días)	10,9	10,1	12,3	9,68
σ (+42días)	10,6	9,70	12,2	9,57

Conductividad media (S / cm)	Tiempo (días)
58,02	0
43,95	1
28,40	4
25,57	5
23,72	6
22,05	7
14,40	19
13,62	22
13,15	24
12,52	27
11,97	30
11,50	35
11,09	38
10,74	40
10,51	42

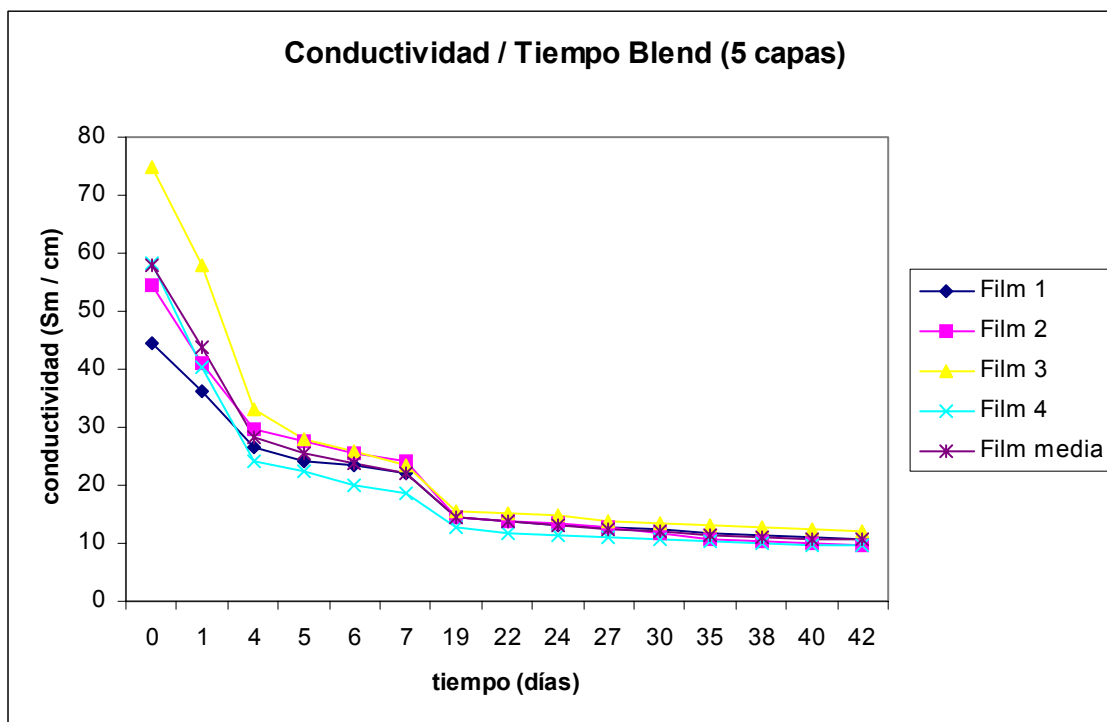


Fig 44. Conductividad / Tiempo Blend 5 capas

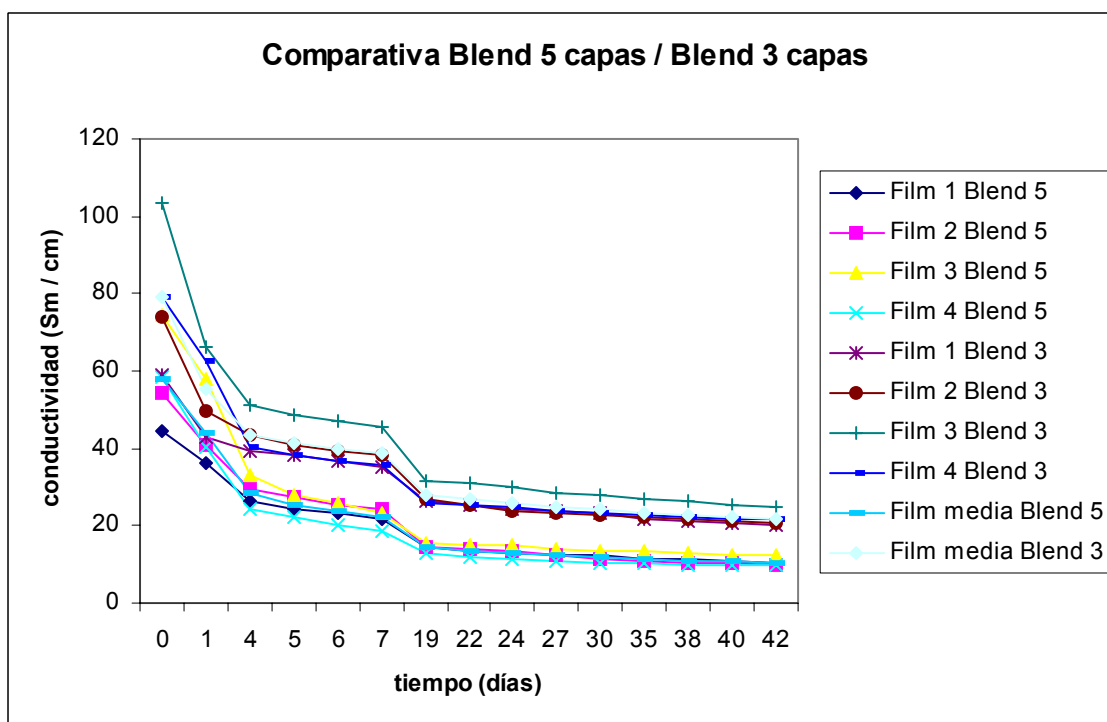


Fig 45. Comparativa Conductividad Blend 5 capas / Blend 3 capas

BLEND (7 capas)

El blend de 7 capas está constituido por los diferentes polímeros de EDOT y N-MetilPirrol en la sucesión de los casos anteriores. Para los films 1 y 2 los tiempos han sido los siguientes: 500 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 300 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 300 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 700 segundos (EDOT). En los films 3 y 4 los tiempos se han establecido de la siguiente manera: 900 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 400 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 350 segundos (EDOT) – 200 segundos (N-MetilPirrol) – 500 segundos (EDOT). Las condiciones de la cronoamperometría se realizaron con un potencial de 0 a 1,4 V y sobre una placa de acero inoxidable de 4 cm².

	Resistencia generación	a (longitud)	ρ (densidad polímero)	m (masa polímero)	σ (conductividad)
Film 1	6,4 ohms	0,3 cm	1,64 g cm ⁻³	5,55*10 ⁻⁴ gr	41,55 S cm⁻¹
Film 2	5,3 ohms	0,3 cm	1,62 g cm ⁻³	4,16*10 ⁻⁴ gr	66,12 S cm⁻¹
Film 3	12,8 ohms	0,3 cm	1,62 g cm ⁻³	5,52*10 ⁻⁴ gr	20,63 S cm⁻¹
Film 4	7,8 ohms	0,2 cm	1,62 g cm ⁻³	3,42*10 ⁻⁴ g	24,29 S cm⁻¹

$$\sigma = 38,14 \text{ S / cm}$$

Seguidamente realizaremos el estudio de la resistencia del Blend de 7 capas a lo largo del tiempo.

R (ohms)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
R (Gener.)	6,4	5,3	12,8	7,8
R (+ 1 día)	9,5	8,7	16,2	11,4
R (+ 4 días)	13,6	11,2	20,1	15,8
R (+ 5 días)	15,4	12,8	22,4	17,6
R (+ 6 días)	16,9	13,6	23,7	18,7
R (+ 7 días)	18,2	14,4	24,6	20,1
R (+19días)	29,4	22,1	32,2	31,7
R (+22días)	30,4	24,2	34,7	32,8
R(+ 24días)	31,6	25,1	36,2	34,6
R(+ 27días)	32,8	27,2	37,8	37,2
R(+ 30días)	34,6	28,6	39,5	39,6
R(+ 35días)	36,1	31,2	41,2	42,2
R(+ 38días)	38,1	33,2	42,7	43,7
R(+ 40días)	39,4	35,6	43,6	45,8
R(+ 42días)	40,2	37,8	45,3	47,1

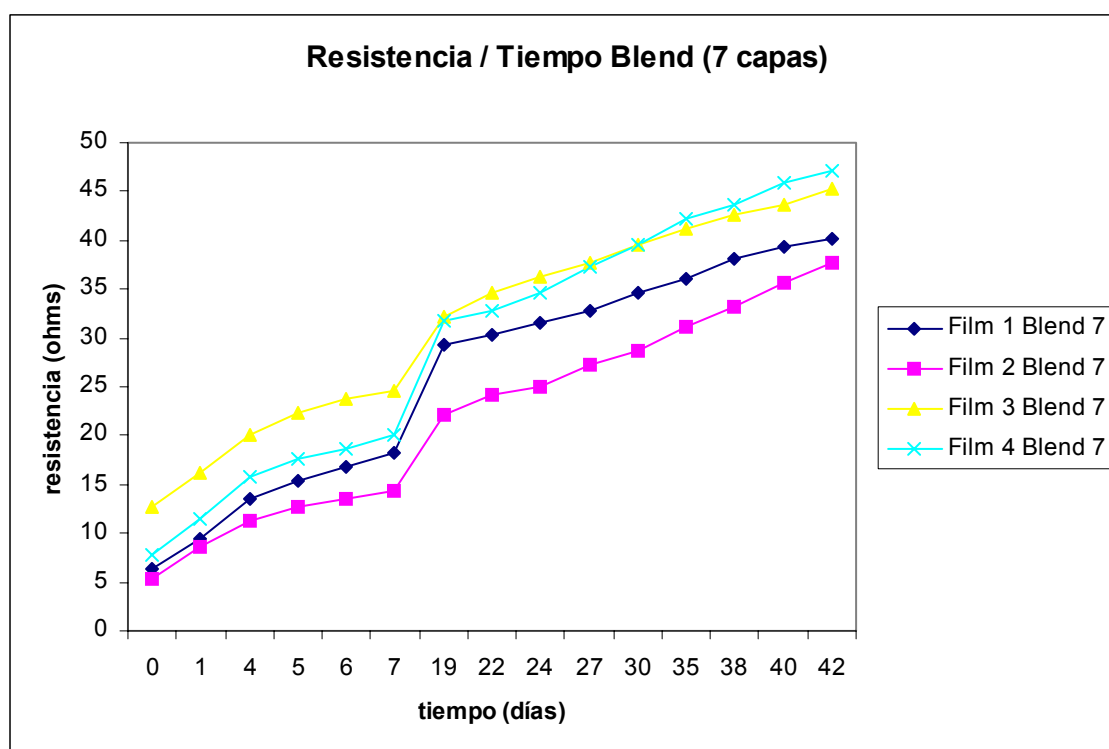


Fig 46. Resistencia / Tiempo Blend 7 capas

Film 1	A	ρ	M / Q	Q	S / S _{tot}	M _{capa}	% M _{tot}
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	3,531 C	0,12 / 4	0,000092 g	16,78
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,014 C	0,12 / 4	0,000037 g	6,75
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,485 C	0,12 / 4	0,000065 g	11,86
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,745 C	0,12 / 4	0,000050 g	9,12
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,794 C	0,12 / 4	0,000073 g	13,32
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,795 C	0,12 / 4	0,000051 g	9,4
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	7,134 C	0,12 / 4	0,00018 g	32,84

M_{tot} = 0,00054 g

Film 2	A	ρ	M / Q	Q	S / S _{tot}	M _{capa}	% M _{tot}
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	3,531 C	0,09 / 4	0,000069 g	16,58
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,014 C	0,09 / 4	0,000028 g	6,73
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,485 C	0,09 / 4	0,000048 g	11,53
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,745 C	0,09 / 4	0,000038 g	9,13
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,794 C	0,09 / 4	0,000055 g	13,22
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,795 C	0,09 / 4	0,000038 g	9,13
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	7,134 C	0,09 / 4	0,00014 g	33,65

M_{tot} = 0,00041 g

Film 3	A	ρ	M / Q	Q	S / S _{tot}	M _{capa}	% M _{tot}
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,286 C	0,15 / 4	0,00014 g	26,92
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	1,544 C	0,15 / 4	0,000035 g	6,7
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,684 C	0,15 / 4	0,000088 g	16,92
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,259 C	0,15 / 4	0,000052 g	10,07
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,894 C	0,15 / 4	0,000094 g	18,07
Capa N-Metil	0,3 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,659 C	0,15 / 4	0,000061 g	11,73
Capa EDOT	0,3 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	1,767 C	0,15 / 4	0,000057 g	10,96

$$M_{tot} = 0,00052 \text{ g}$$

Film 4	A	ρ	M / Q	Q	S / S _{tot}	M _{capa}	% M _{tot}
Capa EDOT	0,2 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	4,286 C	0,1 / 4	0,000093 g	27,35
Capa N-Metil	0,2 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	1,544 C	0,1 / 4	0,000023 g	6,76
Capa EDOT	0,2 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,684 C	0,1 / 4	0,000058 g	17,05
Capa N-Metil	0,2 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,259 C	0,1 / 4	0,000034 g	10
Capa EDOT	0,2 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	2,894 C	0,1 / 4	0,000050 g	14,70
Capa N-Metil	0,2 cm	1,595 g cm ⁻³	6,19 * 10 ⁻⁴ g / C	2,659 C	0,1 / 4	0,000044 g	12,94
Capa EDOT	0,4 cm	1,655 g cm ⁻³	8,75*10 ⁻⁴ g / C	1,767 C	0,1 / 4	0,000038 g	11,17

$$M_{tot} = 0,00034 \text{ g}$$

A continuación se muestra el comportamiento de la conductividad del Blend de 7 capas con las condiciones citadas anteriormente.

σ (S / cm)	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
σ (Gener.)	41,6	66,1	20,6	24,3
σ (+ 1día)	28,0	40,3	16,3	16,6
σ (+4días)	19,6	31,3	13,1	12,0
σ (+ 5días)	17,3	27,4	11,8	10,8
σ (+ 6días)	15,7	25,8	11,1	10,1
σ (+ 7días)	14,6	24,3	10,7	9,43
σ (+19días)	9,05	15,9	8,20	5,98
σ (+22días)	8,75	14,5	7,61	5,78
σ (+24días)	8,42	14,0	7,30	5,48
σ (+27días)	8,11	12,9	6,99	5,09
σ (+30días)	7,69	12,3	6,69	4,78
σ (+35días)	7,37	11,2	6,41	4,49
σ (+38días)	6,98	10,6	6,19	4,34
σ (+40días)	6,75	9,84	6,06	4,14
σ (+42días)	6,62	9,27	5,83	4,02

Conductividad media (S / cm)	Tiempo (días)
38,15	0
25,3	1
19,0	4
16,82	5
15,67	6
14,75	7
9,78	19
9,16	22
8,80	24
8,27	27
7,86	30
7,36	35
7,02	38
6,69	40
6,43	42

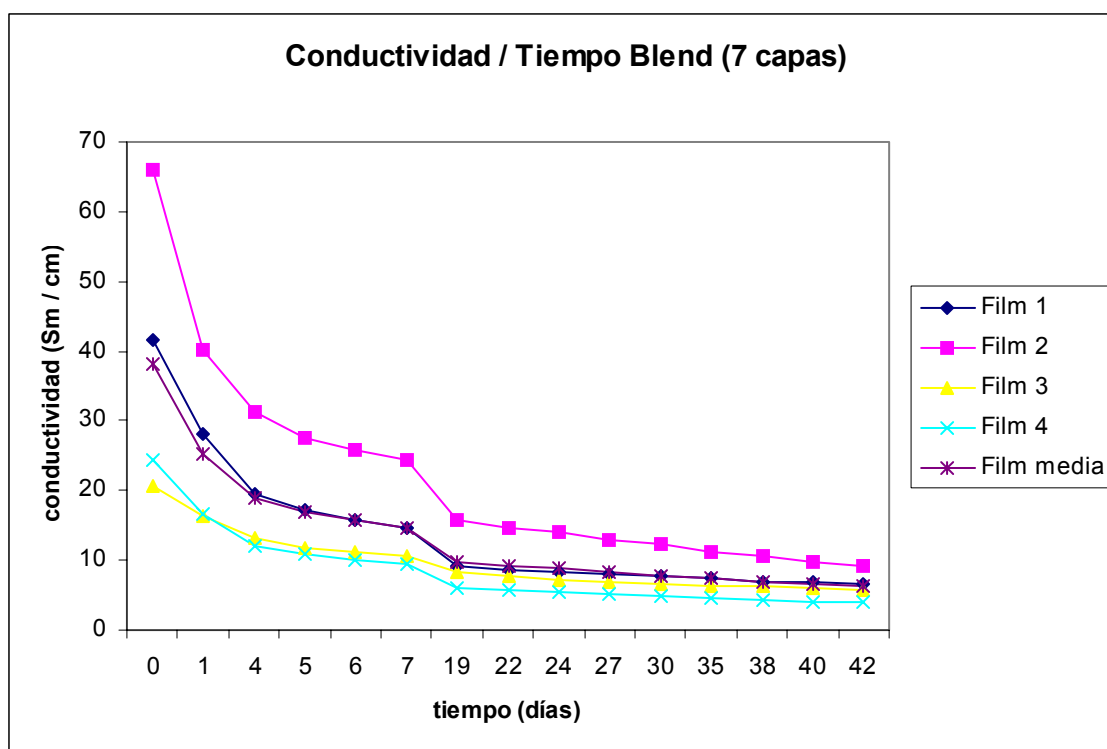


Fig 47. Conductividad / Tiempo Blend (7 capas)

Comparativa resultados

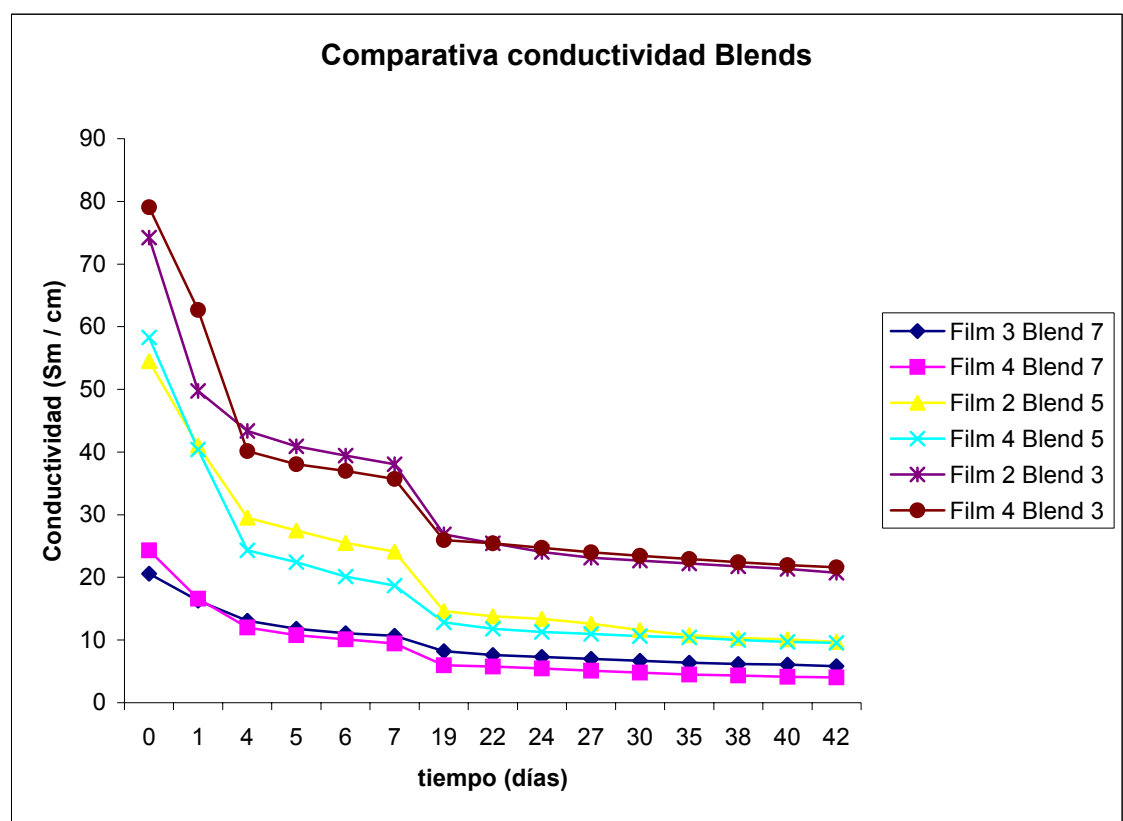


Fig 48. Comparativa conductividad / tiempo diferentes Blends

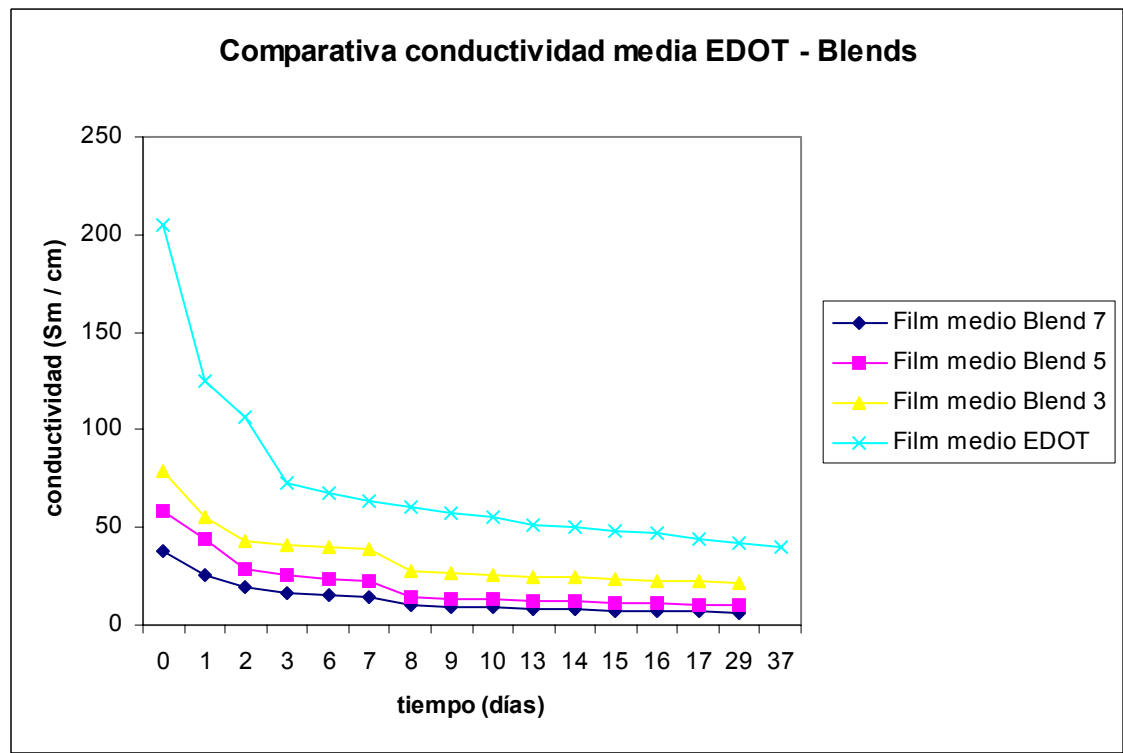


Fig 49. Comparativa conductividad / Tiempo Blends respecto EDOT

Ciclovoltamperogramas de control (CVC)

N-MetilPirrol

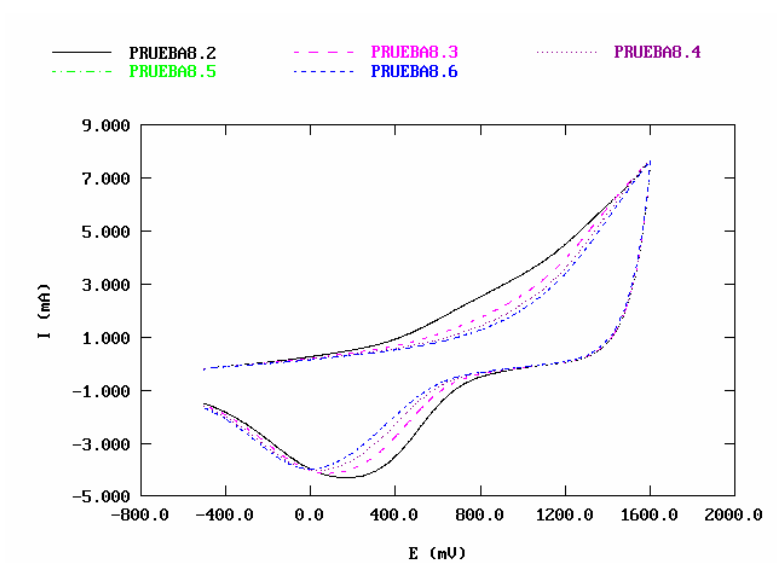


Fig 50. Prueba control N-MetilPirrol a 300 segundos

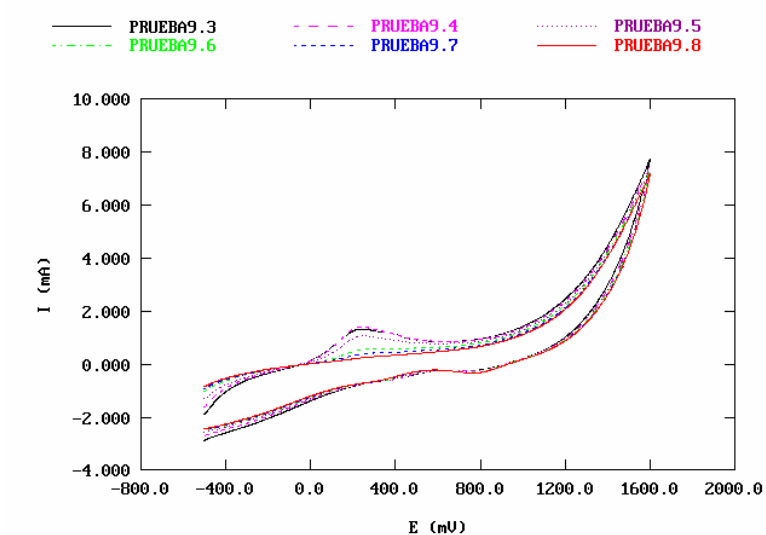


Fig 51. Prueba control N-MetilPirrol a 500 segundos

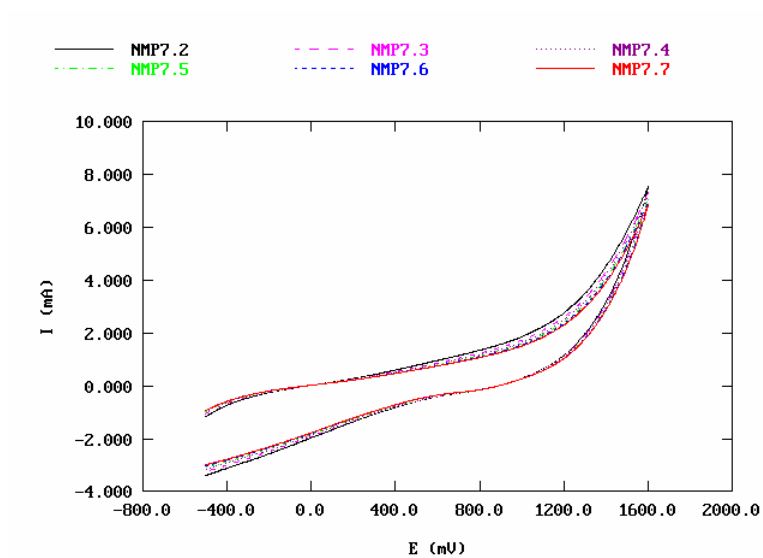


Fig 52. Prueba control N-Metil Pirrol 700 segundos

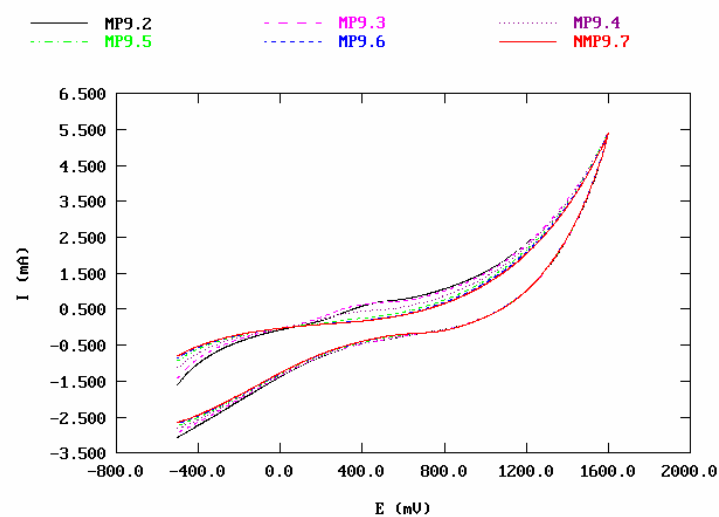


Fig 53. Prueba control N-Metil Pirrol 900 segundos

EDOT

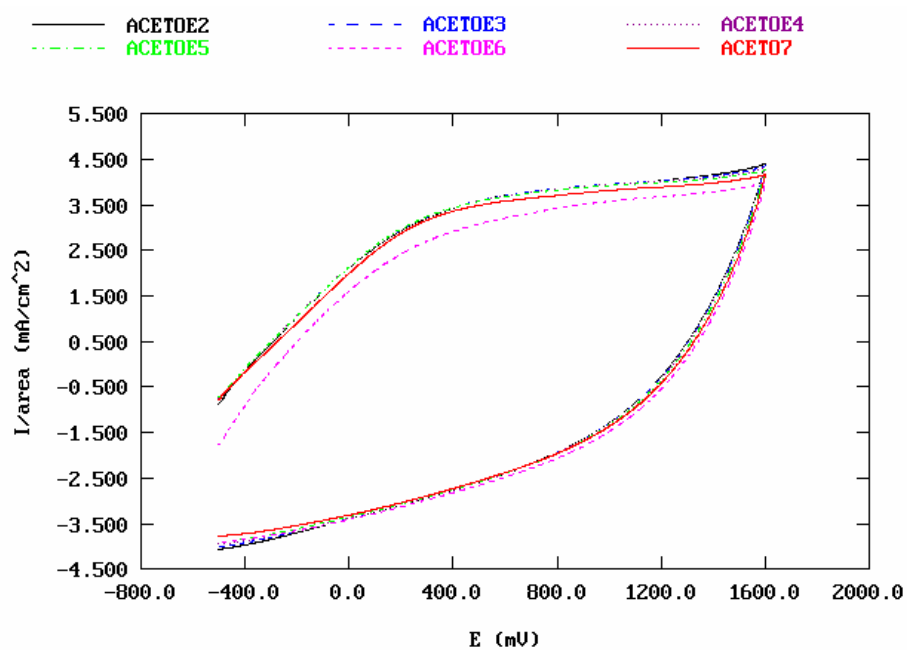


Fig 54. Prueba control EDOT 300 segundos

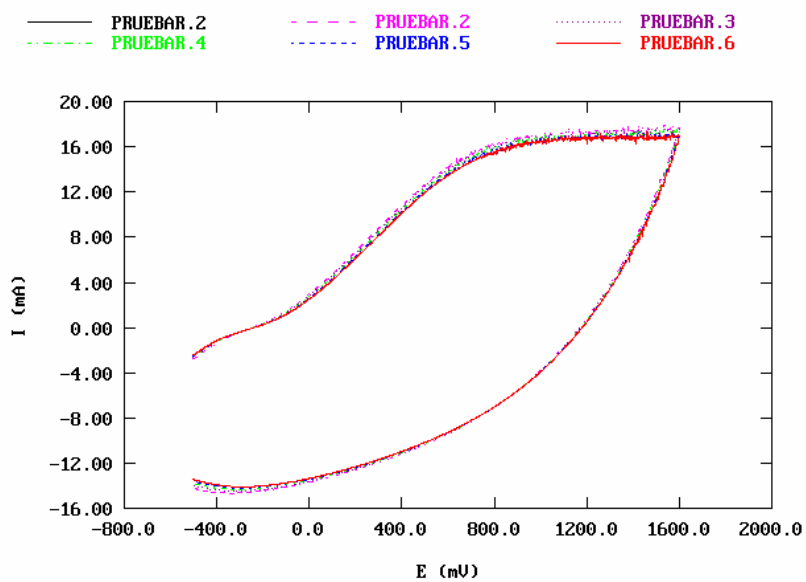


Fig 55. Prueba control EDOT 500 segundos

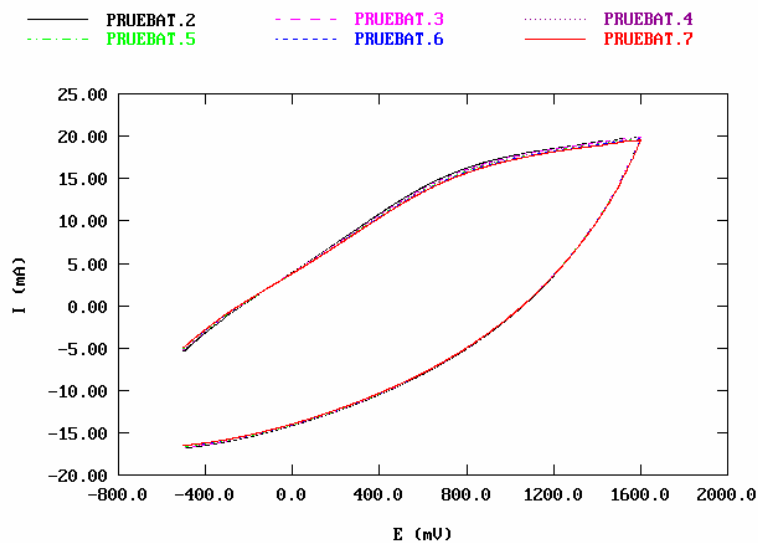


Fig 56. Prueba control EDOT 700 segundos

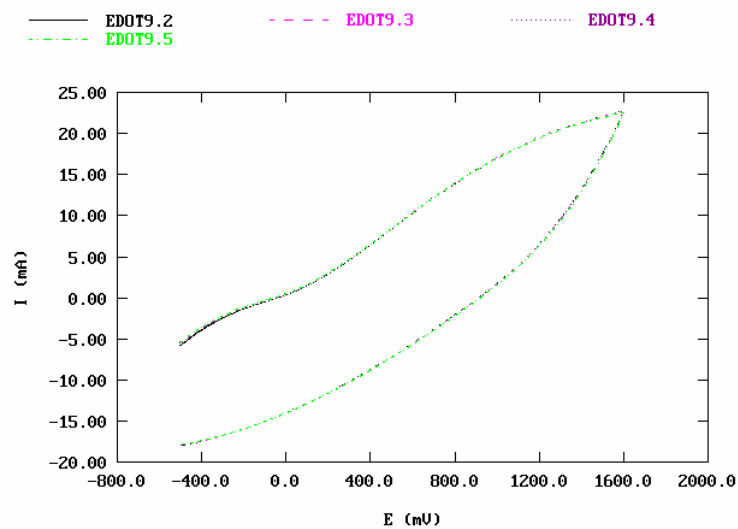


Fig 57. Prueba control EDOT 900 segundos

Se observa que a medida que aumenta el tiempo se deposita más material polimérico sobre la placa de acero y la capacidad oxidativa es mayor, hay una relación proporcional, más material más oxidación.

Comparativa resultados

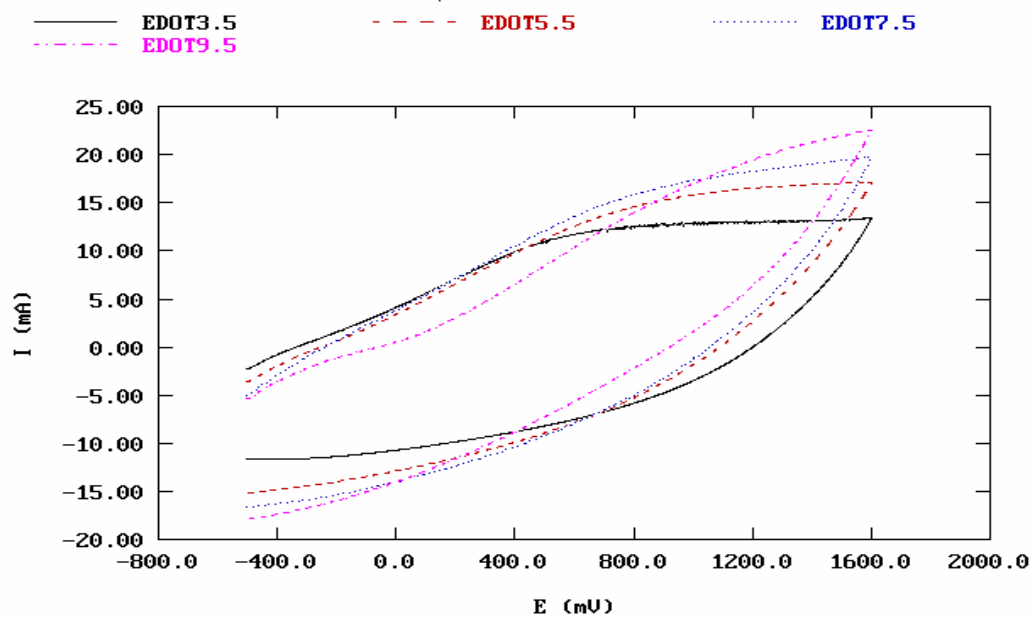


Fig 58. Prueba control EDOT a diferentes tiempos

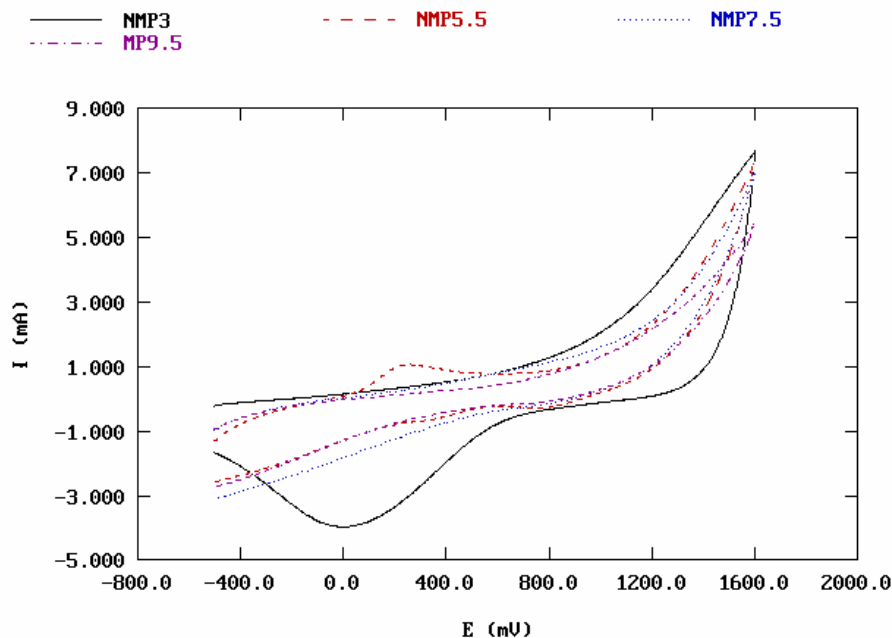


Fig 59. Prueba control N-Metil Pirrol a diferentes tiempos

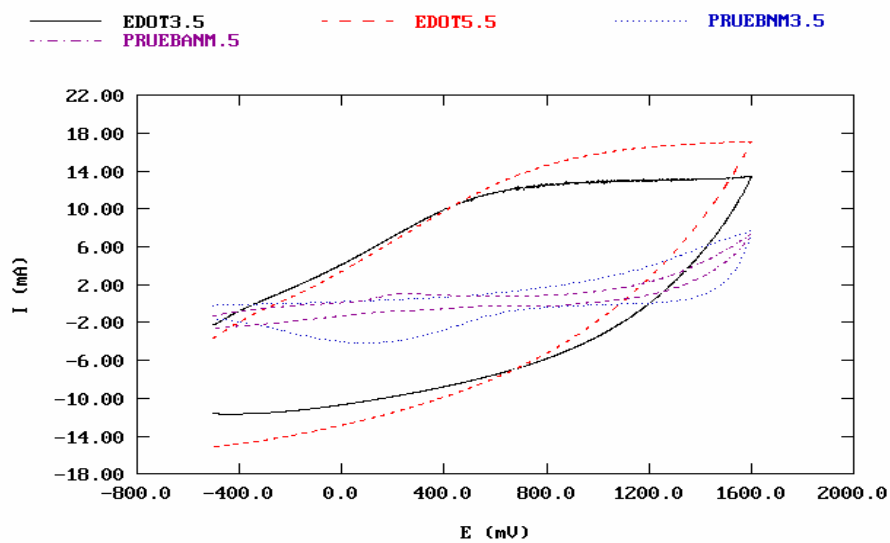


Fig 60. Prueba control EDOT y N-Metil Pirrol (comparativa)

Una vez realizados los ciclovolтамperogramas de control para el N-MetilPirrol y el EDOT se observa que el EDOT presenta una mayor electroactividad, un mayor almacenamiento de carga y mejor estabilidad temporal que el N-MetilPirrol.

Ciclovoltamperogramas de control (CVC) a diferentes potenciales

EDOT

Los resultados del EDOT se llevaron a cabo sobre una placa de acero de 4 cm² con un tiempo de generación de 300 segundos y un potencial entre 0 y 1,4 V.

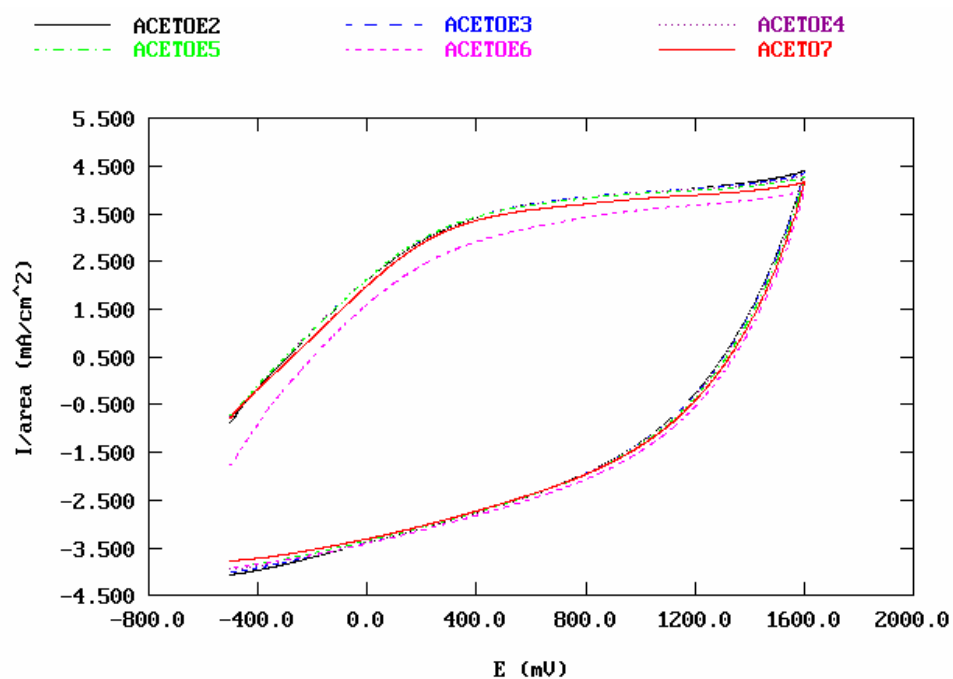


Fig 61. Prueba EDOT a diferentes potenciales -0,5 a 1,6 V

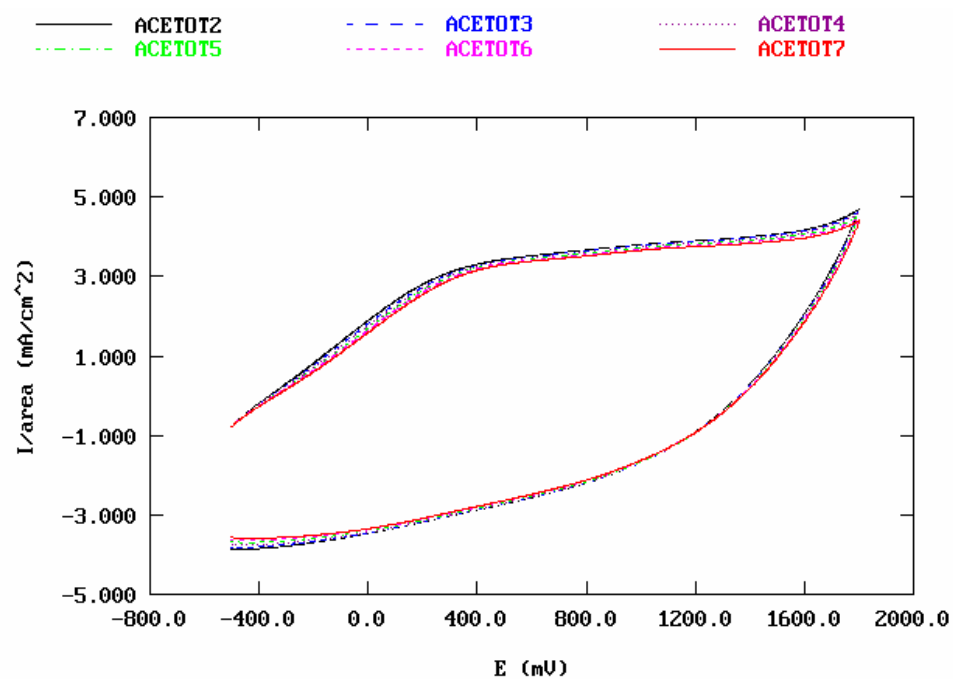


Fig 62. Prueba EDOT a diferentes potenciales -0,5 a 1,8 V

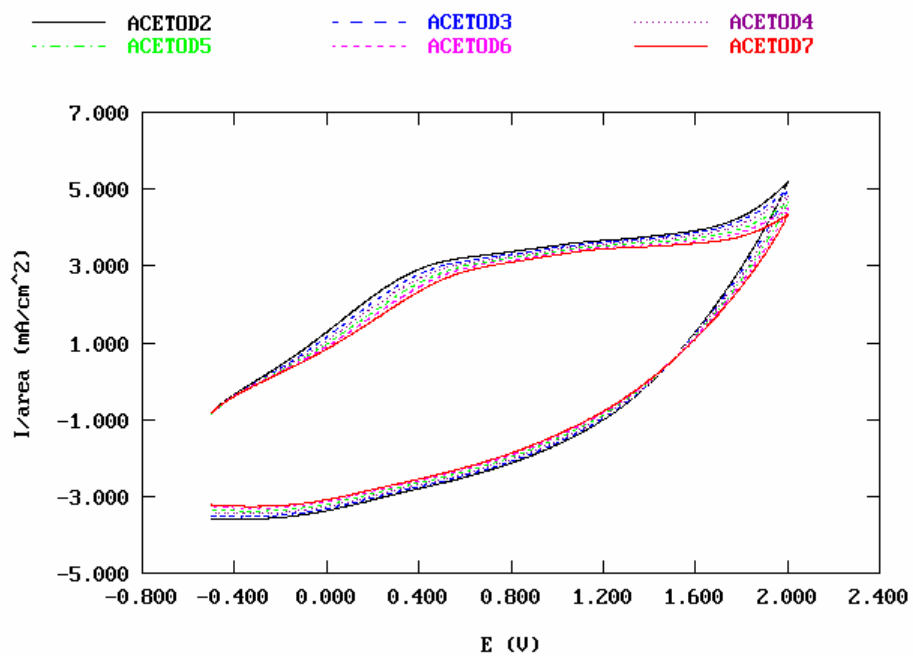


Fig 63. Prueba EDOT a diferentes potenciales -0,5 a 2 V

Los diferentes ciclovoltamperogramas de control realizados a los distintos potenciales demuestran que a mayor potencial el EDOT gana electroactividad pero pierde estabilidad temporal, es decir, se degrada con más facilidad.

Blends

Otro de los objetivos del proyecto es la generación y el estudio de las propiedades conductoras de los blends. Los blends son una superposición de capas de distinta naturaleza polimérica, de forma estable.

La definición de blends poliméricos, o polyblends, los explica como cualquier mezcla física de dos o más polímeros o copolímeros diferentes no unidos por enlaces covalentes. También son llamados aleaciones poliméricas.

El desarrollo de nuevos polímeros para descubrir nuevas o mejores propiedades es muy costoso así que estas deseadas propiedades pueden ser conseguidas con la simple mezcla de dos o más polímeros o copolímeros existentes.

La copolimerización no es siempre posible llevarla a cabo en la obtención de un material que nos proporcione unas características concretas, buscadas en base a las propiedades propias de cada uno de los polímeros implicados. Por ello se superponen capas de cada uno de los polímeros de la manera más adecuada para conseguirlo.

Los resultados pertenecientes a los Blends se realizaron sobre una placa de acero inoxidable de 4 cm² y el tiempo de generación para cada capa es de 100 segundos, con un potencial entre 0 y 1,4 V.

Blend 3 capas

	Densidad (g / ml)	Masa – carga (g / C)
Poli(N-MetilPirrol)	1,595	6,19 E -4
PEDOT	1,655	8,75 E -4

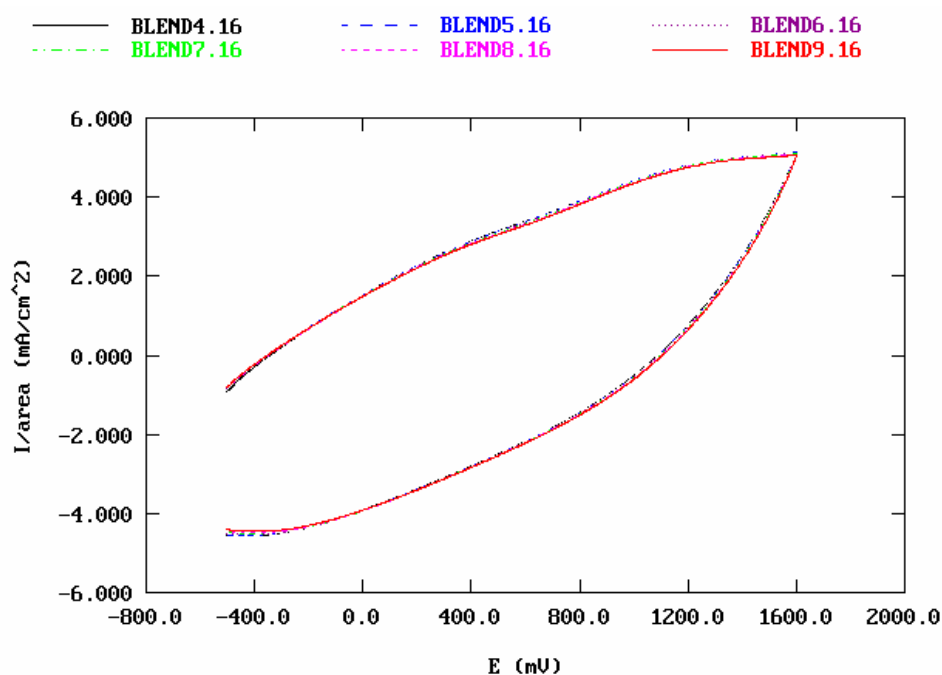


Fig 64. Prueba control Blend (3 capas) -0,5 V a 1,6 V

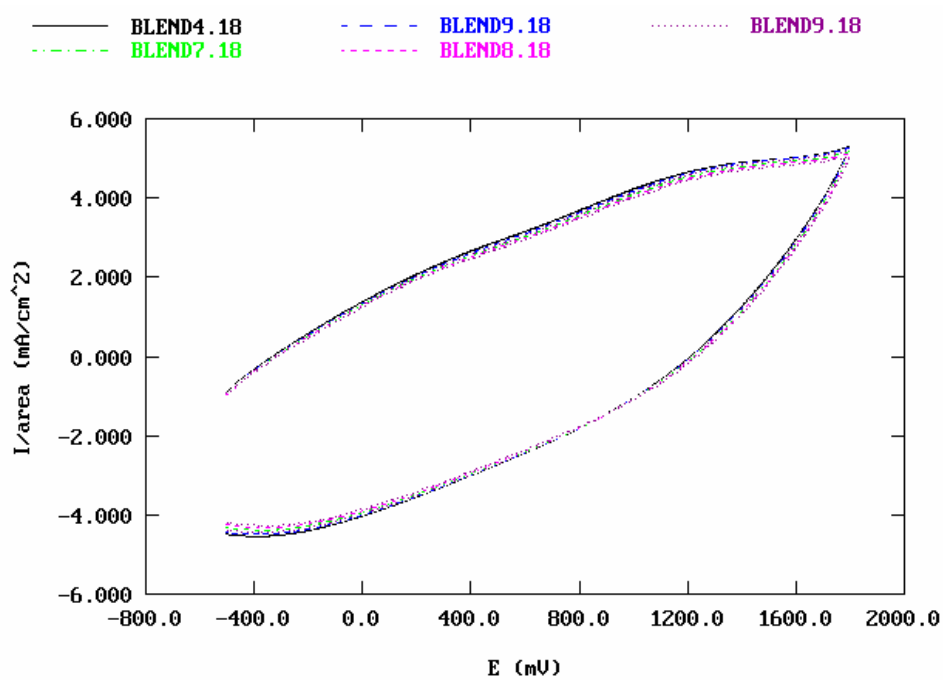


Fig 65. Prueba control Blend (3 capas) -0,5 V a 1,8 V

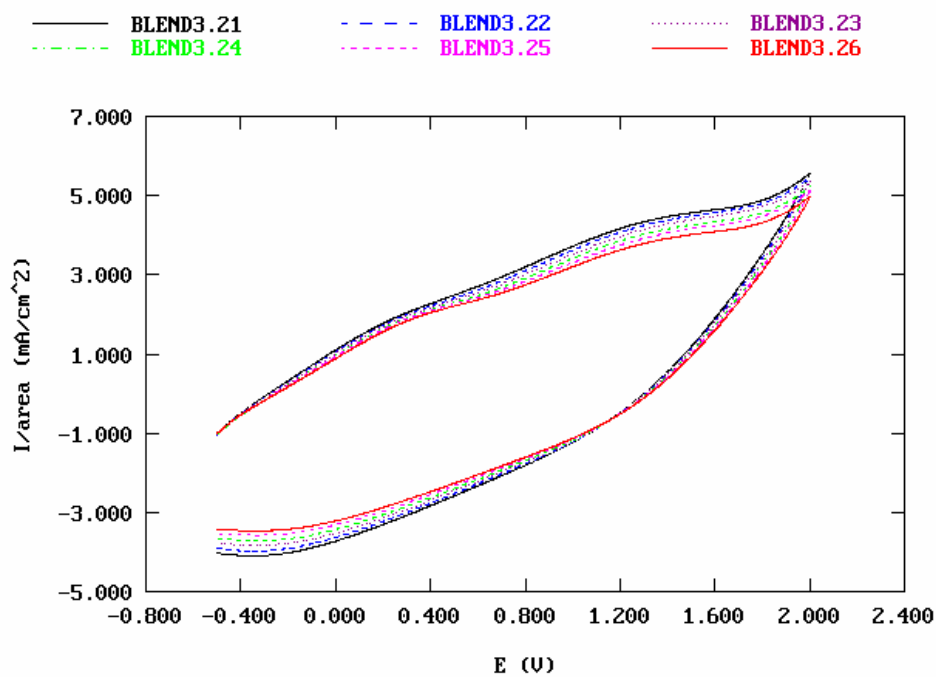


Fig 66. Prueba control Blend (3 capas) -0,5 V a 2 V

Blend (5 capas)

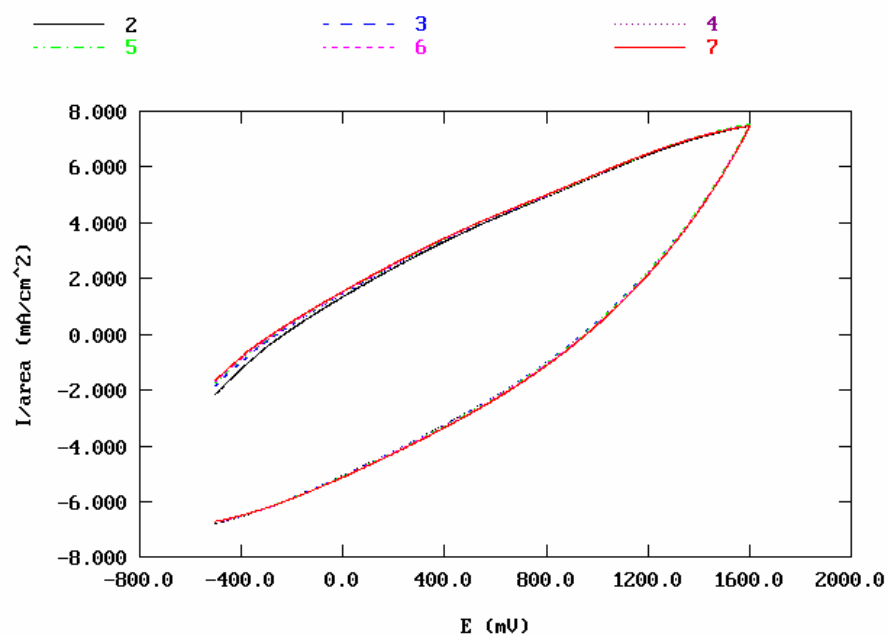


Fig 67. Prueba control Blend (5 capas) de -0,5V a 1,6 V

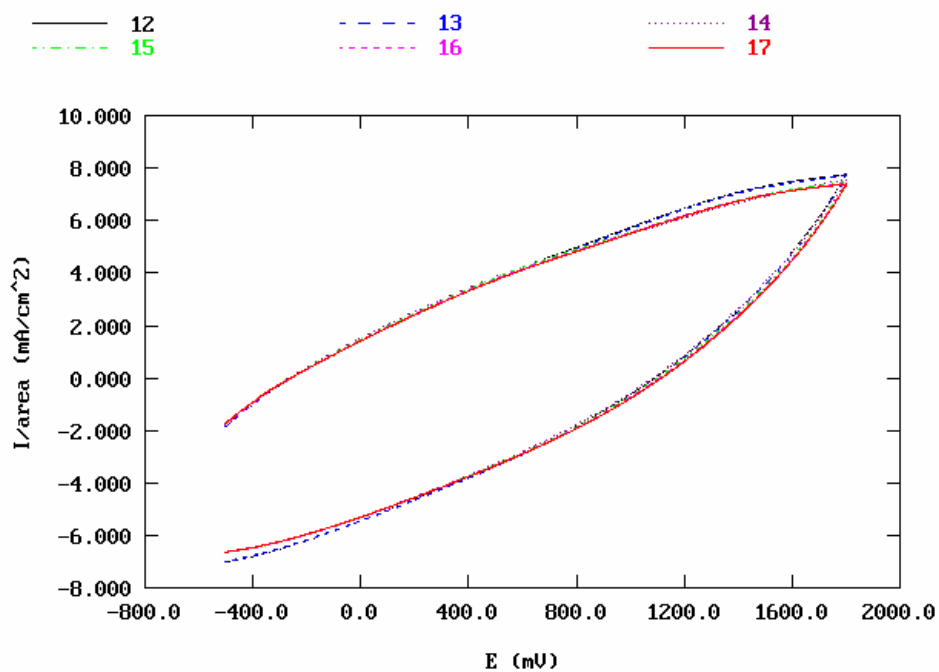


Fig 68. Prueba control Blend (5 capas) de -0,5V a 1,8 V

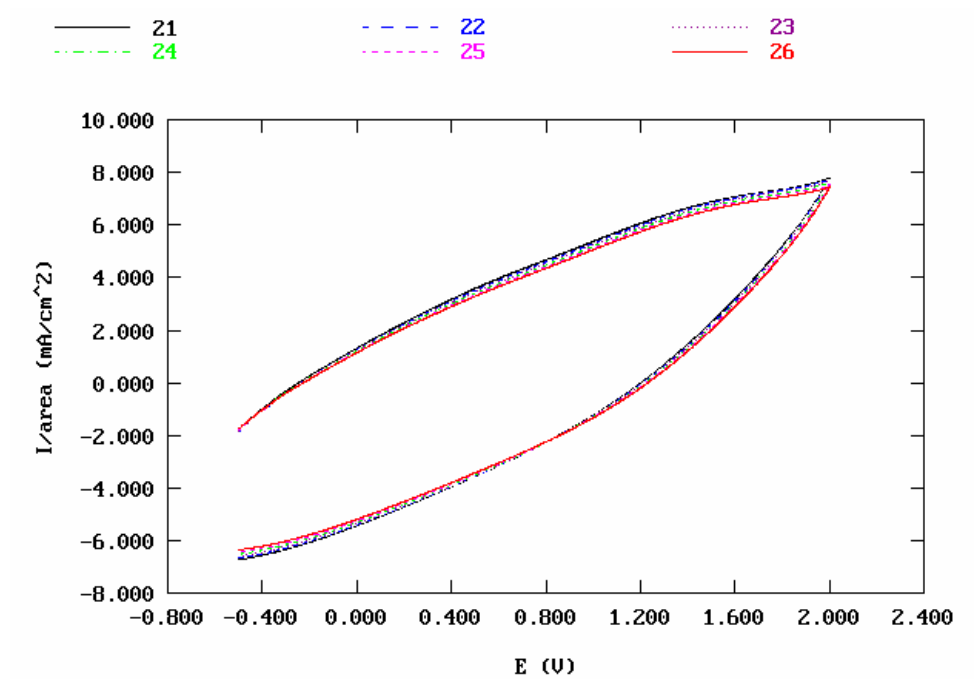


Fig 69. Prueba control Blend (5 capas) de -0,5V a 2V

Blend (7 capas)

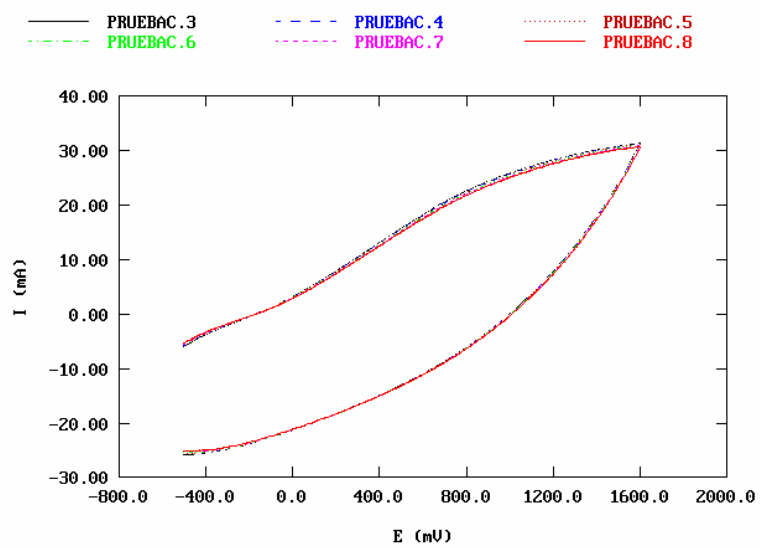


Fig 70. Prueba Control Blend 7 capas (-0,5 a 1,6 V)

Blend (9 capas)

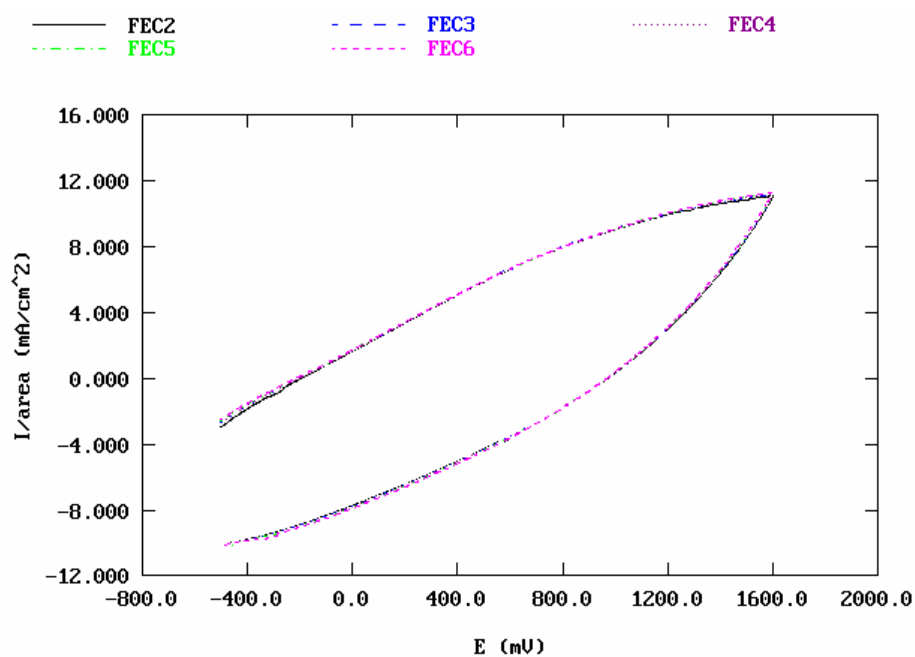


Fig 71. Prueba Control Blend (9 capas) de -0,5 a 1,6 V

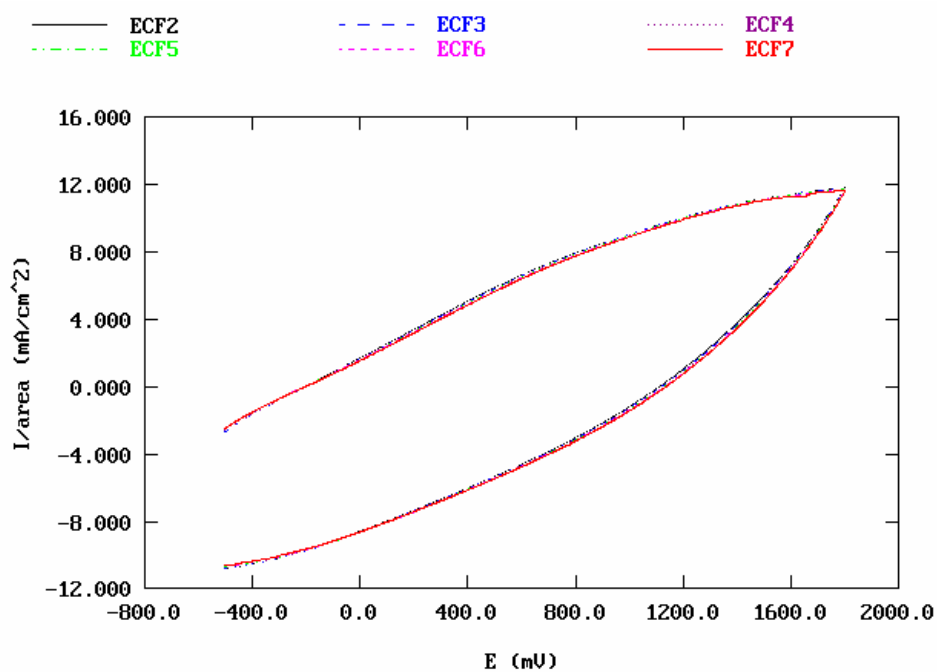


Fig 72. Prueba Control Blend (9 capas) de -0,5 a 1,8 V

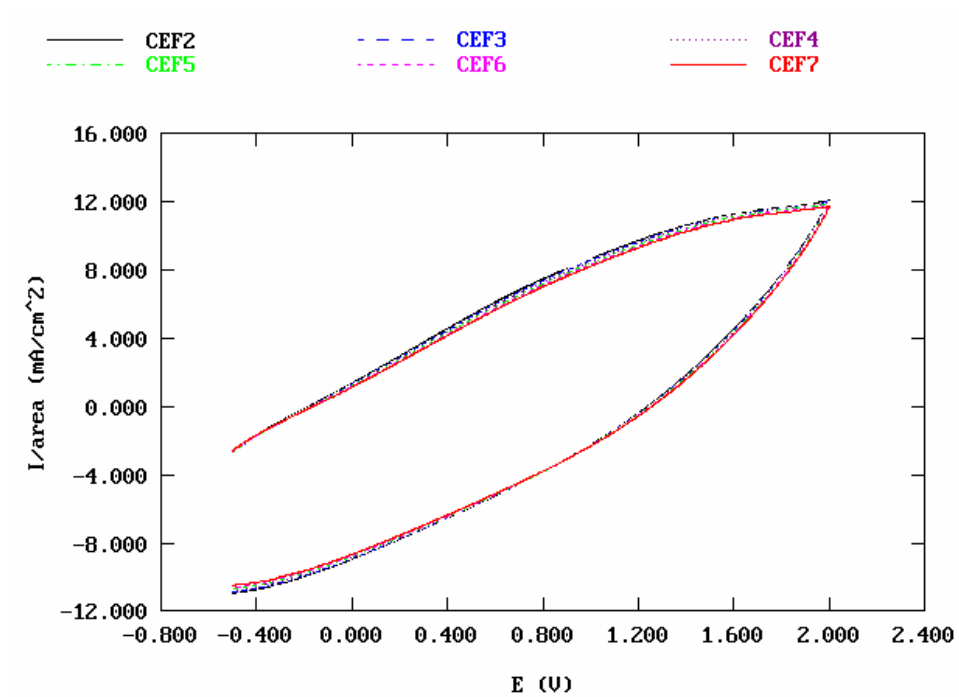


Fig 73. Prueba Control Blend (9 capas) de -0,5 a 2 V

Comparativa Resultados

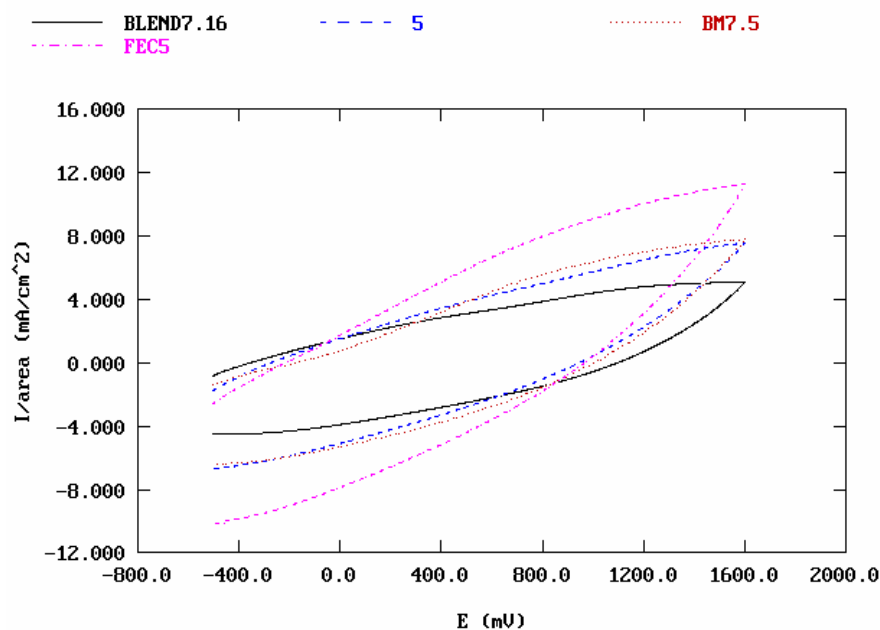


Fig 74. Comparativa Blends (3, 5, 7 y 9 capas)

Los diferentes resultados relacionados con los ciclovoltamperogramas de control han demostrado que al aumentar el número de capas de los Blends se obtiene mayor electroactividad y una mejor estabilidad temporal (par redox) respecto al EDOT. Por otro lado al aumentar los potenciales se ha observado un comportamiento análogo entre los diferentes Blends, mayor potencial, peor estabilidad temporal y más electroactividad.

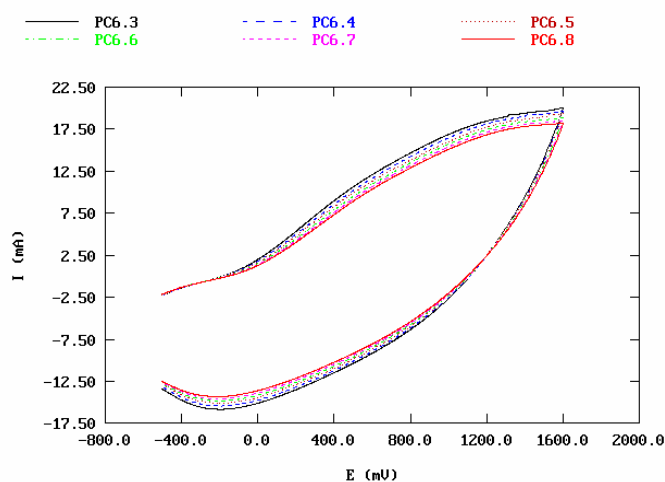


Fig 75. Blend 5 capas de 60 segundos

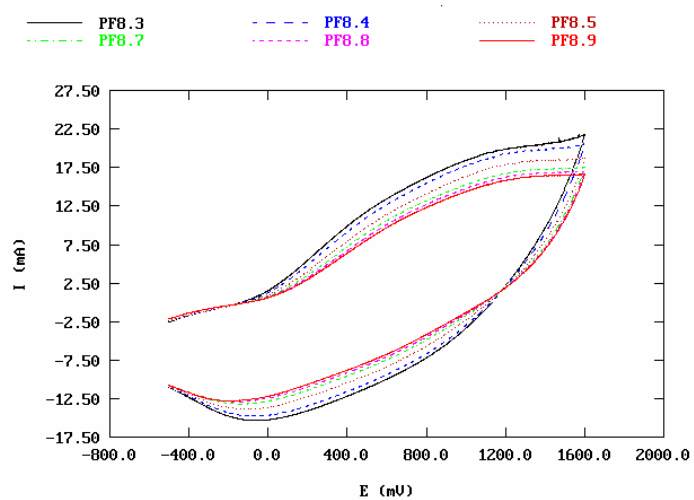


Fig 76. 7 capas de 43 segundos

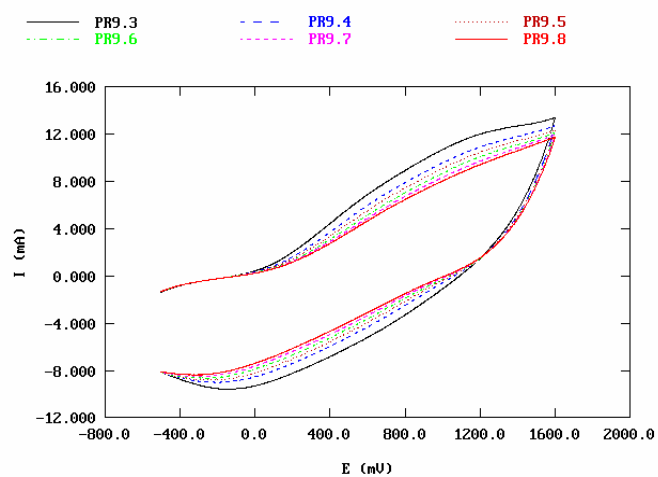


Fig 77. 9 capas de 33 segundos

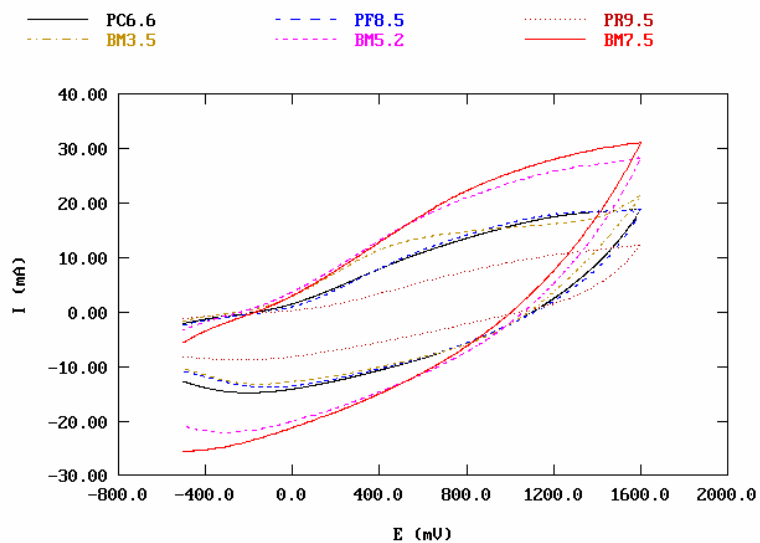


Fig 78. Comparativa Blend (3, 5 y 7 capas) respecto Blend (5 capas 60 segundos, 7 capas 43 segundos y 9 capas de 33 segundos)

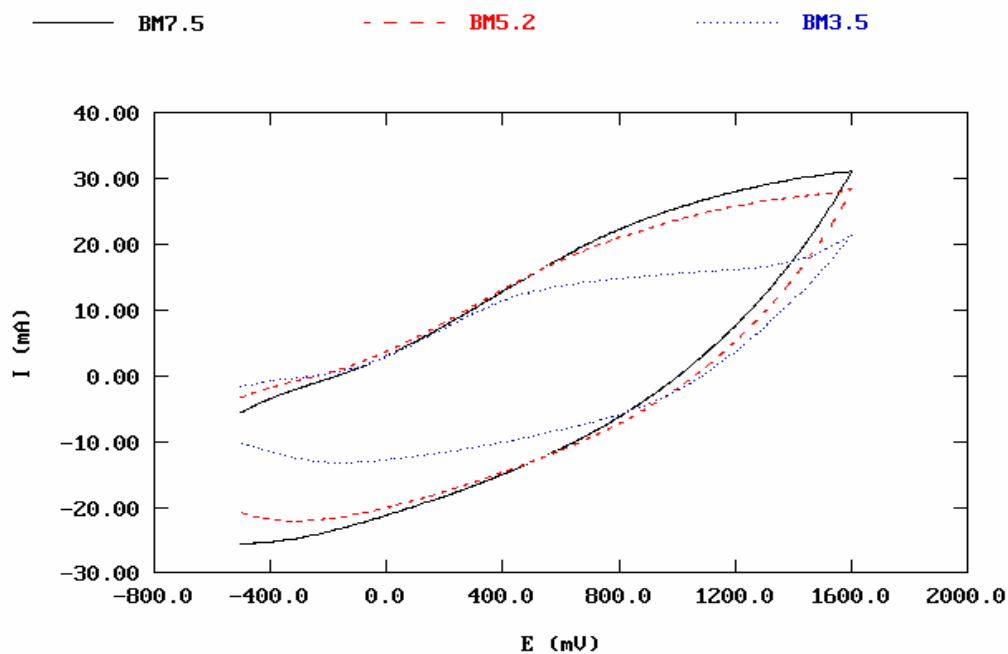


Fig 79. Prueba control de Blends

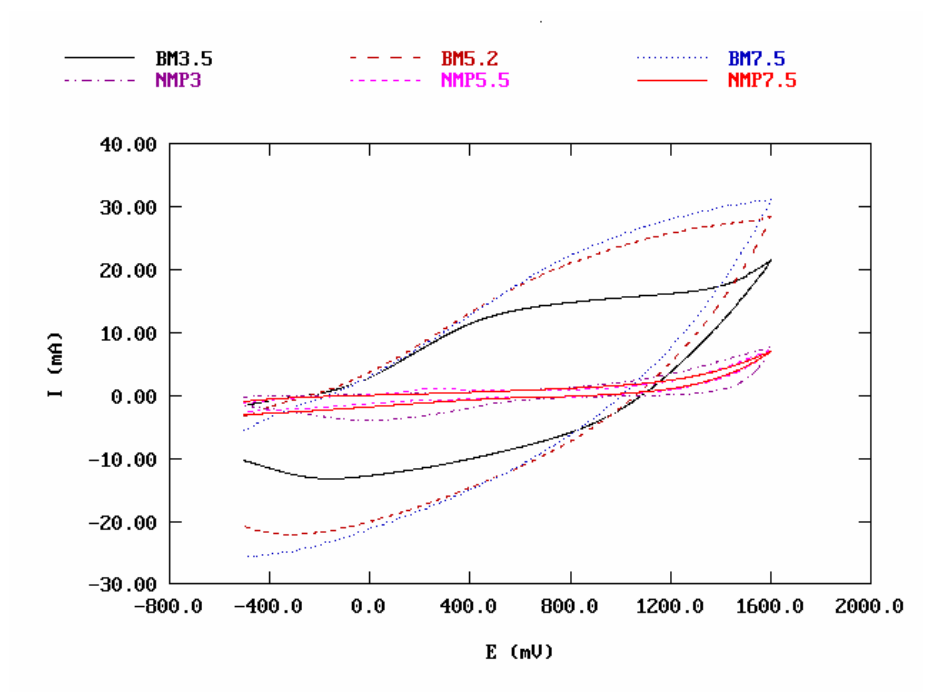


Fig 80. Comparativa prueba control de EDOT y MetilPirrol

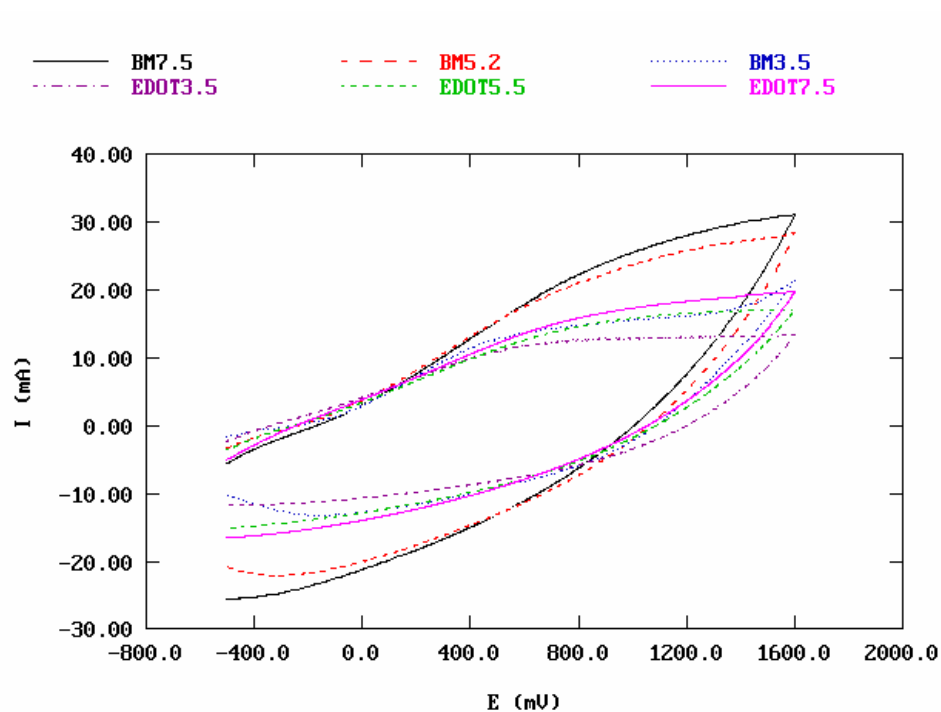


Fig 81. Comparativa prueba control de EDOT , Blend y Blend Múltiple

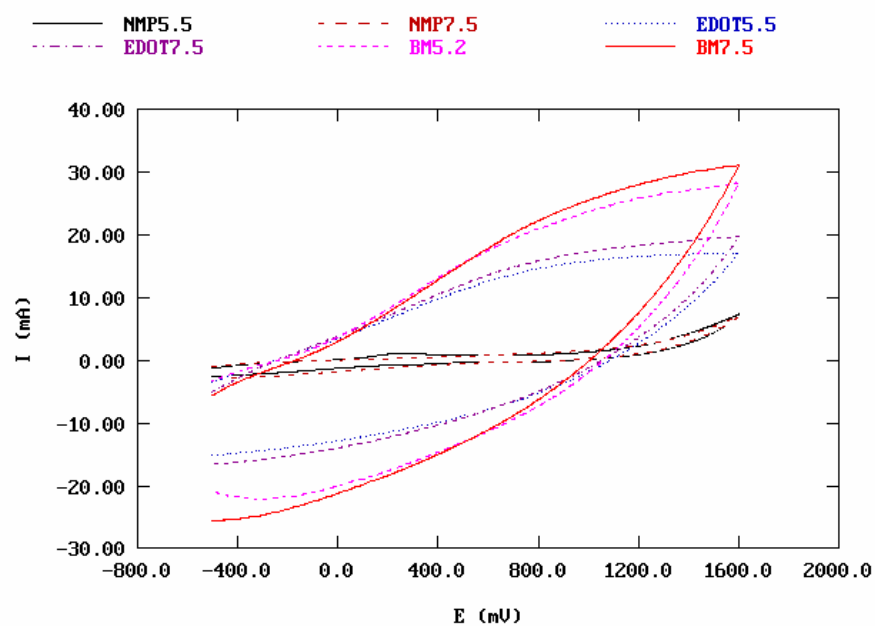


Fig 82. Comparativa prueba control EDOT, MetilPirrol y Blend Múltiple

Cronoamperométrías Blends

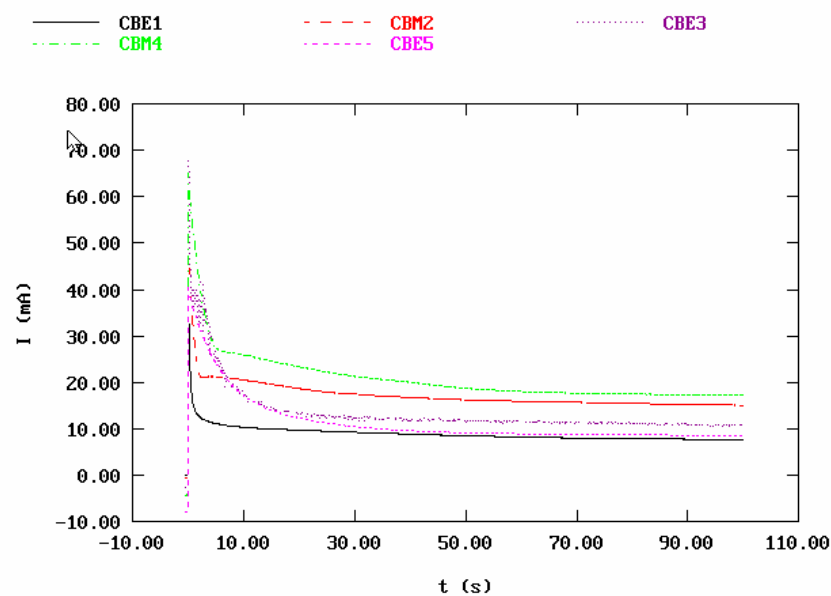


Fig 83. Cronoamperometría Blend (3 capas) 4cm²

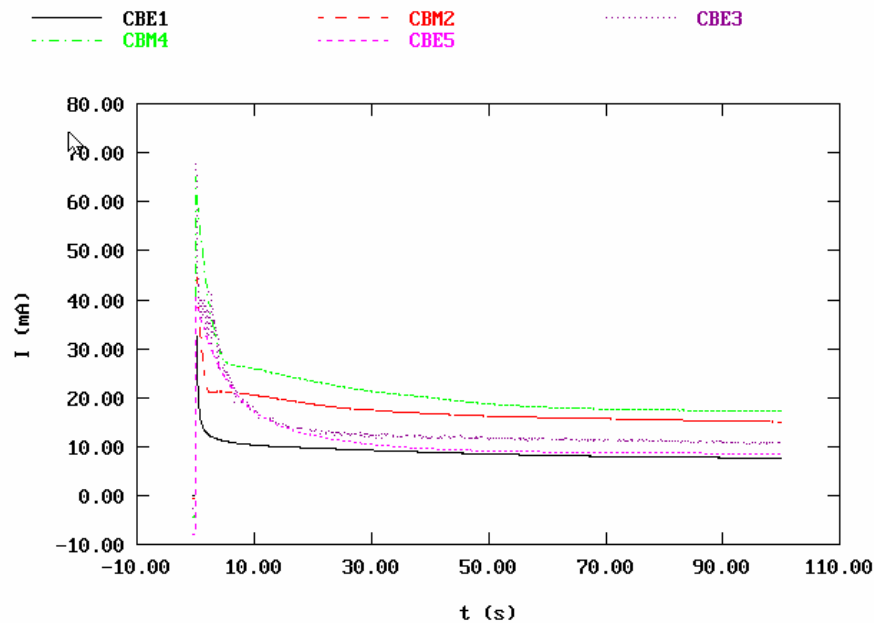


Fig 84. Cronoamperometría Blend múltiple (5 capas) 4 cm²

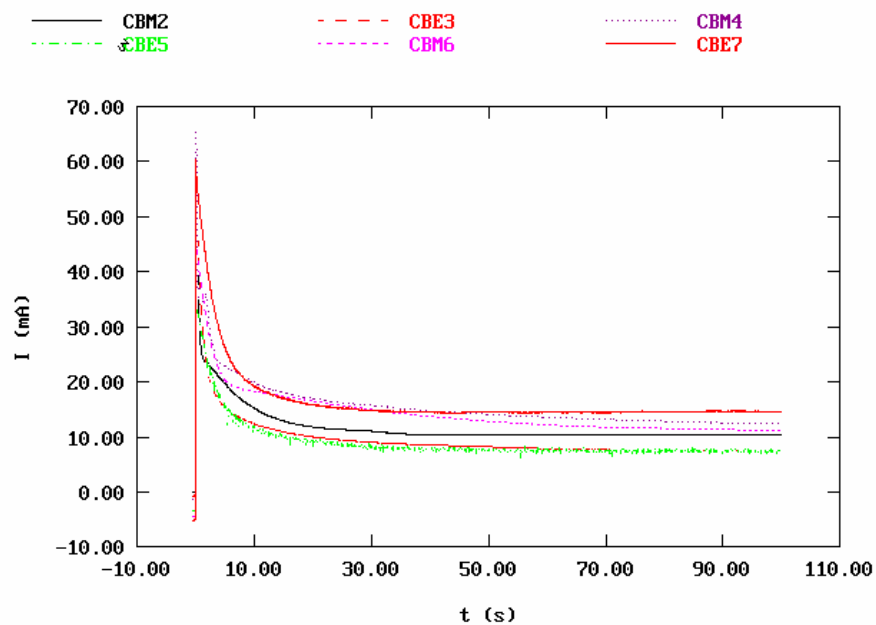


Fig 85. Cronoamperometría Blend múltiple (7 capas) 4 cm^2

En las cronoamperometrías realizadas para los distintos Blends (3, 5 y 7 capas) se observa que la capa perteneciente del N-MetilPirrol presenta una mayor corriente anódica respecto a la del EDOT, y una mayor estabilización, cuestión que explica por la mayor difusión del N-MetilPirrol.

Espectroscopia de absorción en el IR

Introducción

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12800 y los 10 cm^{-1} , lo que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm .

Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas: infrarrojo cercano (0,78 a 2,5 μm), medio (2,5 a 50 μm), y lejano (50 a 1000 μm).

Hasta la fecha, la gran mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al uso de una parte de la región de infrarrojo medio comprendida entre los 2,5 a los 15 μm (4000 y los 667 cm^{-1}). Sin embargo, en la literatura analítica actual se van encontrando un número creciente de aplicaciones de la espectroscopia infrarroja cercana y lejana.

Generalmente en los espectros de IR se representa la Transmitancia (%) en función de la longitud de onda (cm^{-1}) o número de ondas.

La espectroscopia infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presentan espectros complejos en el infrarrojo medio con numerosos máximos y mínimos que resultan útiles al efectuar comparaciones. En efecto, en muchos casos, el espectro infrarrojo de un compuesto orgánico proporciona una huella única, con unas características que se distinguen fácilmente de los modelos de absorción del resto de compuestos.

Además de su aplicación como herramienta para el análisis cualitativo, las medidas en el infrarrojo también están encontrando un uso cada vez mayor en el análisis cuantitativo. En este caso, su elevada selectividad a menudo hace posible la cuantificación de una sustancia en una mezcla compleja.

Cambios bipolares durante las vibraciones y las rotaciones

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Si la frecuencia de la radiación iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular y como consecuencia absorbe la radiación. Cuando se trata de especies homonucleares el momento dipolar no se altera durante la vibración o la rotación y, en consecuencia, este tipo de compuestos no absorben en el infrarrojo.

Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de multitud de diferentes tipos de vibración.

Para una mezcla simple biatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y flexión

- Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre átomos. Son de dos tipos: la tensión simétrica y la asimétrica.
- Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces. Existen cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión.

En una molécula que contiene más de dos átomos, pueden tener lugar todos los tipos de vibraciones. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas implican enlaces a un mismo átomo central.

Modos normales de vibración o número de vibraciones posibles.

El número de vibraciones posibles o modos normales de vibración en una molécula poliatómica se puede calcular como sigue. Si se necesitan tres coordenadas para localizar un punto en el espacio, para fijar N puntos se requieren tres coordenadas para cada uno, o sea un total de $3N$. Cada coordenada corresponde a un grado de libertad para unote los átomos en una molécula poliatómica y por ese motivo, si una molécula contiene N átomos, se dice que tiene $3N$ grados de libertad.

Para definir el movimiento de una molécula, se ha de considerar

- a) el movimiento de toda molécula en el espacio
- b) el movimiento de rotación de la molécula
- c) el movimiento de cada uno de sus átomos con respecto a los otros átomos

Para especificar el movimiento de translación se requieren tres coordenadas y se utilizan hasta tres grados de libertad. Se necesitan otros tres grados de libertad para describir la rotación de la molécula en su conjunto.

Los restantes $(3N-6)$ grados de libertad están relacionados con el movimiento interatómico y, por tanto, representan el número de vibraciones posibles en la molécula no lineal.

Cuatro factores son los que tienden a producir menos picos de absorción que los previstos a partir del número de modos normales. Se encuentra un menor número de picos cuando

- a) la simetría de las moléculas es tal que la vibración no produce cambios en el dipolo

- b) las energías de dos o más vibraciones son idénticas o casi idénticas
- c) la intensidad de absorción es tan baja que no es detectable por los medios ordinarios
- d) la energía vibracional se encuentra en una región de longitudes de onda fuera del intervalo de trabajo del instrumento.

Región de frecuencias de grupo

La frecuencia aproximada (o número de onda) del grupo funcional C-H, N-H, O-H, que absorbe radiación infrarroja, se puede calcular a partir de las masas de los átomos y de la constante de fuerza de enlace entre ellos. Las características de una vibración de tensión entre dos átomos, se pueden aproximar a las de un modelo mecánico consistente en dos masas unidas mediante un resorte.

Estas frecuencias denominadas *frecuencias de grupo* rara vez, permanecen invariables debido a las interacciones con otras vibraciones asociadas con uno o ambos átomos que forman el grupo. Estos efectos de las interacciones suelen ser pequeños; como consecuencia de ello, se pueden asignar un intervalo de frecuencias dentro del cual es muy probable encontrar el pico de absorción para un grupo funcional determinado. La región de las frecuencias de grupo abarca la radiación IR comprendida entre 3600 a 1200 cm^{-1} .

Identificación de compuestos orgánicos

La identificación de un compuesto orgánico a partir de su espectro de IR es un proceso de dos etapas.

La primera etapa consiste en la determinación de los grupos funcionales más probables de acuerdo con la posición de las bandas de absorción entre 3600 y 1200 cm^{-1} , en la región de las frecuencias de grupo.

La segunda etapa consiste en una comparación detallada del espectro desconocido con los espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa.

Resultados

Los ensayos de infrarrojo se realizaron mediante un espectrofotómetro Bomem Michelson modelo MB100 FTIR. El equipo lleva incorporado un accesorio con control térmico y un cristal de diamante (Goleen Gate Head Single Reflection Diamond ATR, Speac-Teknkkroma) para realizar los espectros por reflexión.

Las muestras que se utilizan para realizar los espectros consisten en finas películas de pintura. Éstas se elaboran a partir de pintura fresca que se extiende sobre una superficie de teflón mediante un aplicador y que se deja secar. Una vez seca, se puede separar la película de pintura del teflón y posteriormente realizar el ensayo.

A continuación se muestra los IR pertenecientes al estudio llevado a cabo en este proyecto. La pintura utilizada contiene una resina (epoxi primaria), y se ha llevado a cabo una comparativa entre los IR de la pintura sin polímero y con polímer

Espectroscopía infrarrojo pintura epoxi sin polímero

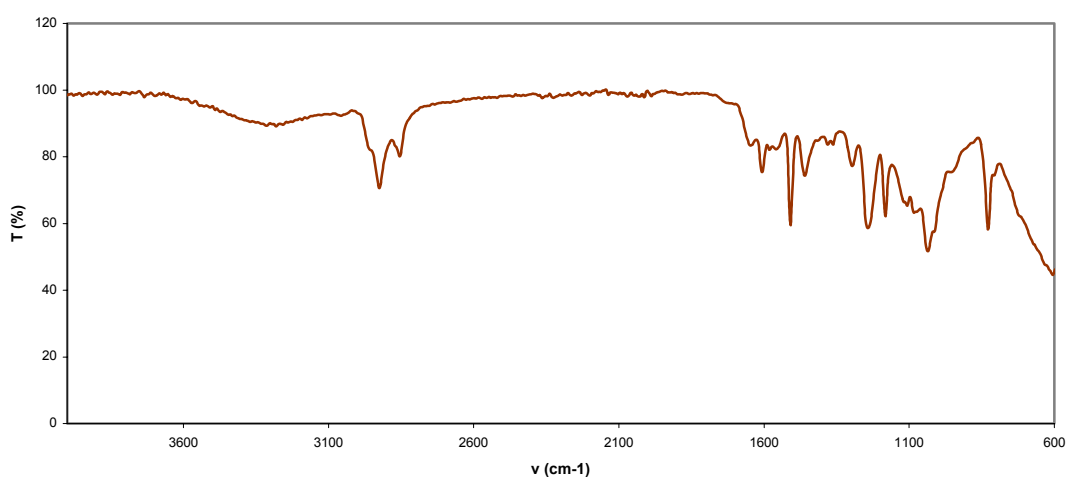


Fig 86. IR pintura sin polímero conductor

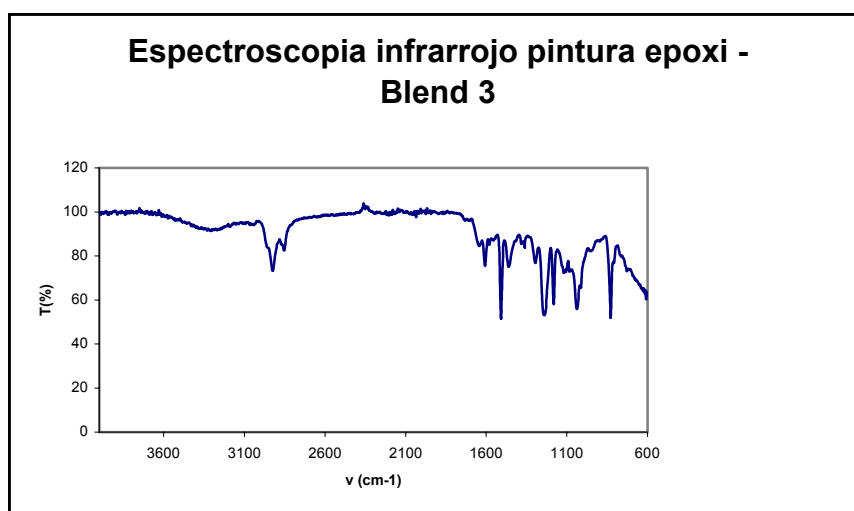


Fig 87. IR pintura con Blend 3 capas (0,1 % en peso)

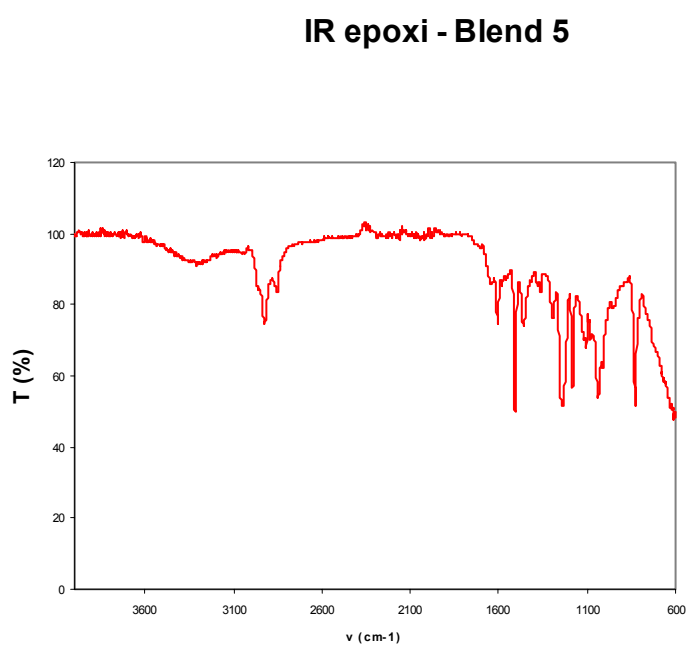


Fig 88. IR pintura con Blend 5 capas (0,1 % en peso)

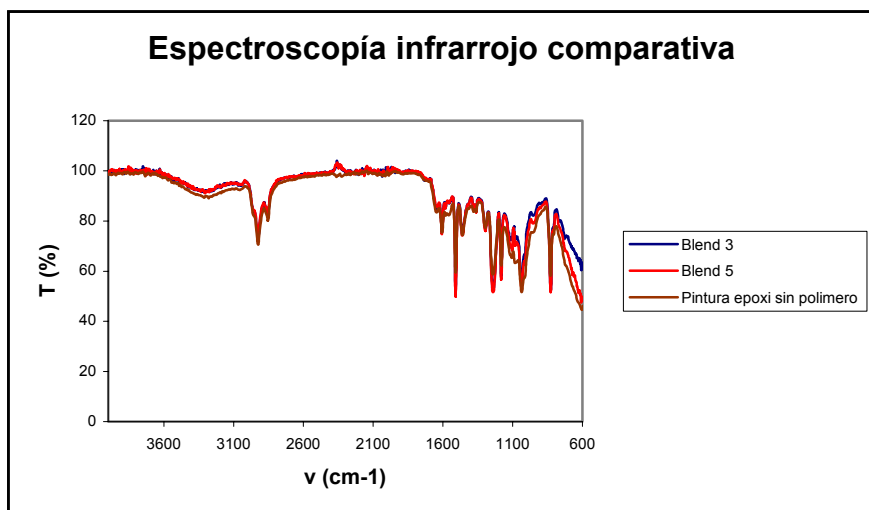


Fig 89. IR comparativo entre pintura con polímero conductor y sin polímero

Se observa que el comportamiento es prácticamente idéntico para los tres casos (pintura sin polímero, pintura con Blend 3 y pintura con Blend 5).

Propiedades mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas de las pinturas se lleva a cabo mediante ensayos de tracción – deformación.

Un cuerpo se encuentra sometido a tracción simple cuando sobre sus secciones transversales se le aplican cargas normales uniformemente repartidas y en consecuencia se tiende a producir su alargamiento.

Por las condiciones de ensayo, el de tracción estática es el que mejor determina las propiedades mecánicas de los metales, o sea aquella que define las características de resistencia y deformabilidad. Permite obtener, bajo un estado simple de tensión, el límite de elasticidad, la carga máxima, la resistencia estática, y mediante el empleo de medios empíricos se puede conocer, el comportamiento del material sometido a otro tipo de ensayos (fatiga, dureza, etc.).

Cuando la probeta se encuentra bajo un esfuerzo estático de tracción simple a medida que aumenta la carga, se estudia esta en relación con las deformaciones que produce. Estos gráficos, permiten deducir sus puntos y zonas características que revisten gran importancia a la hora de estudiar las propiedades mecánicas del material.

A continuación se muestra la gráfica de un acero dúctil, en donde el eje de las ordenadas corresponde a las cargas y el de las abscisas al de las deformaciones longitudinales o alargamientos en milímetros.

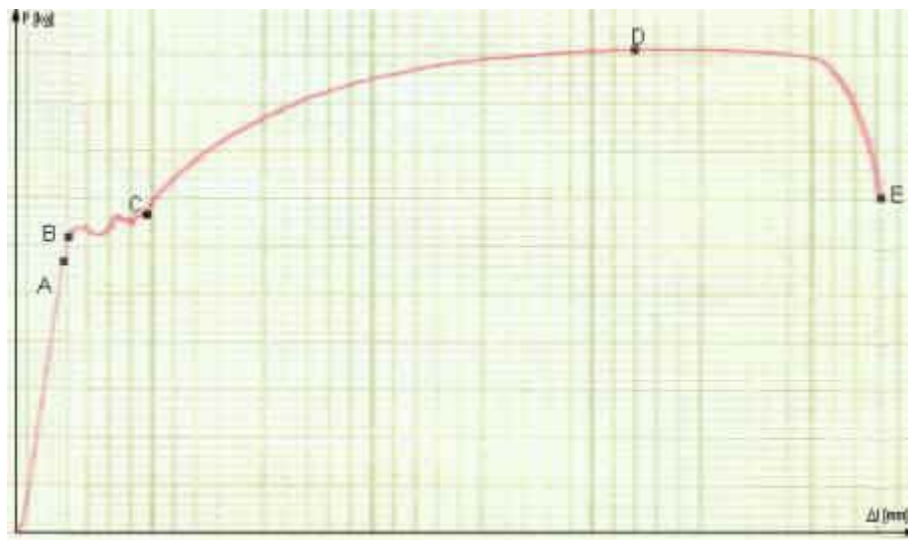


Fig 90. Diagrama de tracción para el caso de un acero dúctil

Seguidamente realizaremos un estudio exhaustivo de las diferentes zonas que presenta nuestra gráfica en cuestión.

1) Periodo elástico

Se observa en el diagrama que el comienzo, desde el punto O hasta el A, esta representado por una recta que nos pone de manifiesto la proporcionalidad entre los alargamientos y las cargas que lo producen (Ley de Hooke). Dentro de este periodo y proporcionalmente hasta el punto A, los aceros presentan la particularidad de que la barra retoma su longitud inicial al cesar la aplicación de la carga, por lo que recibe indistintamente el nombre de **periodo de proporcionalidad o elástico**.

2) Zona de alargamiento pseudoelástico

Para el limite proporcional se presenta un pequeño tramo ligeramente curvo AB, que puede confundirse prácticamente con la recta inicial, en el que los alargamientos elásticos se les suma una muy pequeña deformación que presenta registro no lineal en el diagrama de ensayo. La deformación experimentada desde el limite proporcional al B no solo alcanza a valores muy largos, si no que fundamentalmente es recuperable a través del tiempo, por lo que a este punto del diagrama se lo denomina **limite elástico o aparente o superior de fluencia**.

3) Zona de fluencia o escurrimiento

El punto B marca el inicio de oscilaciones o pequeños avances y retrocesos de la carga con relativa importante deformación permanente del material. Las oscilaciones en este periodo denotan que la fluencia no se produce simultanea mente en todo el material, por lo que las cargas se incrementan en forma alternada, fenómeno que se repite hasta el escurrimiento es total y nos permite distinguir los “limites superiores de fluencia”. El limite elástico aparente puede alcanzar valores de hasta el 10 al 15 % mayores que el limite final de fluencia.

4) Zona de alargamiento homogéneo en toda la probeta.

Más allá del punto final de fluencia C, las cargas vuelven a incrementarse y los alargamientos se hacen más notables, es decir que ingresa en el período de las grandes deformaciones, las que son uniformes en todas las probetas hasta llegar a D, por disminuir, en igual valor en toda la longitud del material, la dimensión lineal transversal. El final de período de alargamiento homogéneo queda determinado por la carga máxima, a partir de la cual la deformación se localiza en una determinada zona de la probeta, provocando un estrechamiento de las secciones que la llevan a la rotura, al período DE se lo denomina de estricción. En la zona plástica se produce, por efecto de la deformación, un proceso de endurecimiento, conocido con el nombre de “acritud”, que hace que al alcanzar el esfuerzo la resistencia del metal, éste al deformarse adquiere más capacidad de carga, lo que se manifiesta en el gráfico hasta el punto D.

5) Zona de estricción

En el período de estricción, la acritud, si bien subsiste, no puede compensar la rápida disminución de algunas secciones transversales, produciéndose un descenso de la carga hasta la fractura.

Del gráfico de ensayo pueden determinarse los valores de las cargas a los límites proporcionales y de fluencia y la que corresponde a la máxima, que posteriormente permitirán calcular las tensiones convencionales que fijan las propiedades de resistencia.

Propiedades mecánicas de resistencia

Resistencia estática a la tracción:

$$\sigma_{ET} = \frac{P_{max}}{S_0} \left[\text{Kgf/mm}^2 \right]$$

Tensión al límite inicial de fluencia:

$$\sigma_f = \frac{P_f}{S_0} \left[\text{Kgf/mm}^2 \right]$$

Tensión al límite convencional 0,2:

$$\sigma_{0.2} = \frac{P_{0.2}}{S_0} \left[\text{Kgf/mm}^2 \right]$$

Propiedades Mecánicas De Deformabilidad:

Alargamiento De Rotura:

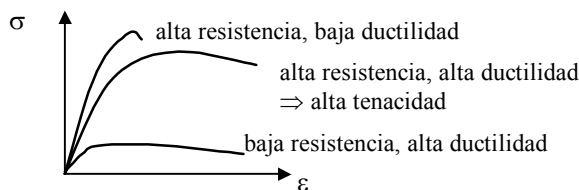
$$\Delta l = l - l_0$$

$$\delta \% = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100 \text{ (Alargamiento de rotura)}$$

Estricción: como ya sabemos, una vez alcanzada la carga máxima se produce un estrangulamiento en una zona determinada de la probeta. Esta disminución de sección hace que se llegue a la rotura cuando la carga es inferior a la máxima aplicada, diferencia que se acrecienta con la ductilidad del material.

$$\psi \% = \frac{S_i - S_f}{S_i} \cdot 100 \text{ (Estricción)}$$

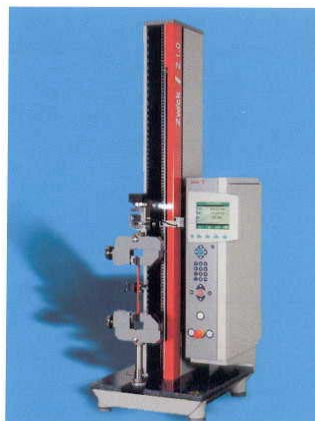
La estricción será, entonces la disminución relativa porcentual de la sección transversal de la rotura.



deformación de varios materiales poliméricos

Resultados

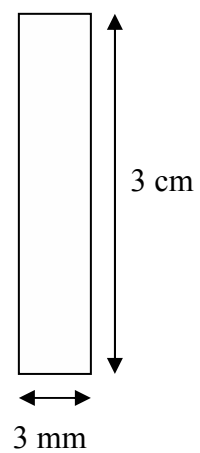
Los ensayos se realizaron mediante una máquina universal de ensayos de la marca Zwick modelo Z2.5 / TN1S, controlada desde un ordenador que dispone del programa informático testXpert.



Materials testing machine Z2.5 (zwick)
with testControl Stand Alone variant

Fig 91. Ensayo tracción Zwick Z2.5 / TN1S

Las probetas utilizadas en estos ensayos son de tipo rectangular, con unas dimensiones de aproximadamente 3 cm de largo, 3 mm de ancho y 0,2 mm de espesor. Dichas probetas se obtuvieron de la siguiente manera, una vez preparamos la pintura (4:1), es decir 4 partes de pintura por 1 de endurecedor, disolvimos el polímero previamente triturado y lo distribuimos de forma que quedase lo más homogéneamente posible. La composición del polímero es del 0,1 % en peso. Una vez obtuvimos este paso dejamos abocamos nuestro contenido (pintura + polímero) sobre una placa de teflón y dejamos secar durante unas 10 horas. Finalmente cortamos las plaquitas con las dimensiones comentadas anteriormente y calculamos su anchura y espesor para su posterior estudio de las propiedades mecánicas.



La medida exacta de la anchura de cada probeta se determinó con un proyector de perfiles Nikon modelo 6C, mientras que el espesor se midió de forma precisa con un medidor de espesor de capa modelo Uno-Check Fe.



Fig 92. Medidor de espesor

La siguiente tabla muestra las propiedades mecánicas de los ensayos tracción-deformación de las probetas constituidas por pintura (resina epoxi) sin polímero conductor.

	Ancho probeta (mm)	Espesor probeta (mm)	Alargamiento F max (%)	Alargamiento rotura (%)	F max (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
Ensayo1	3,83	0,21	6,61	9,26	22,86	755,04
Ensayo 2	3,46	0,21	4,85	5,72	20,12	793,48
Ensayo 3	3,08	0,21	6,39	11,41	23,10	866,7
Ensayo 4	2,67	0,21	6,46	9,69	22,67	948,29

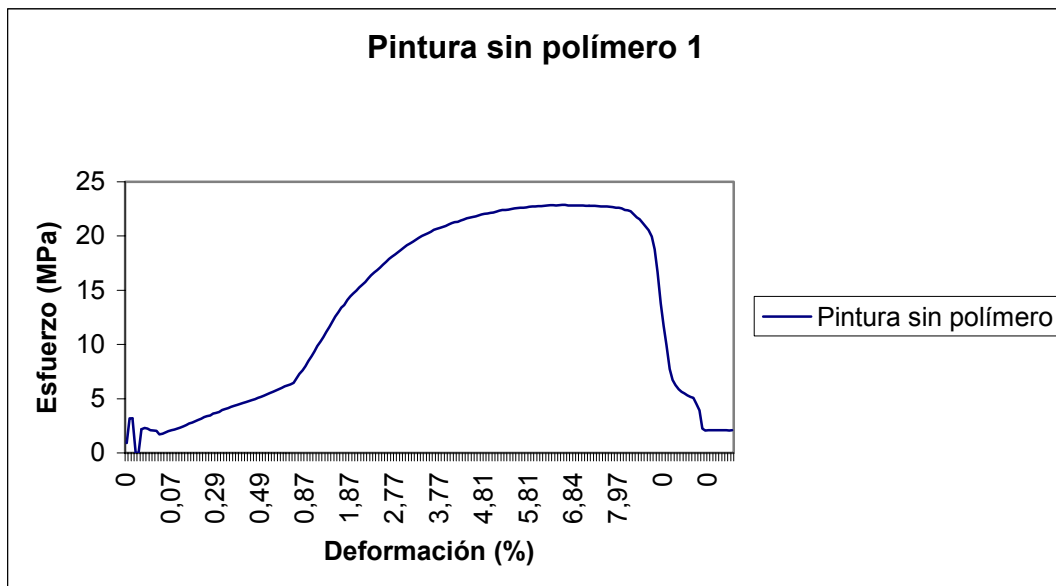


Fig 93. Ensayo tracción pintura sin polímero (1)

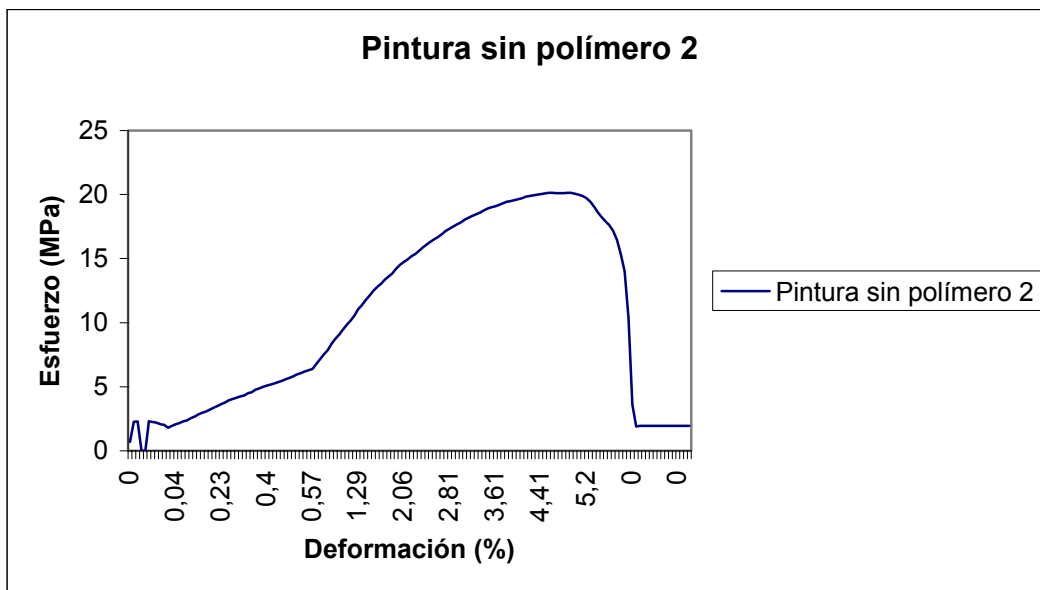


Fig 94. Ensayo tracción pintura sin polímero (2)

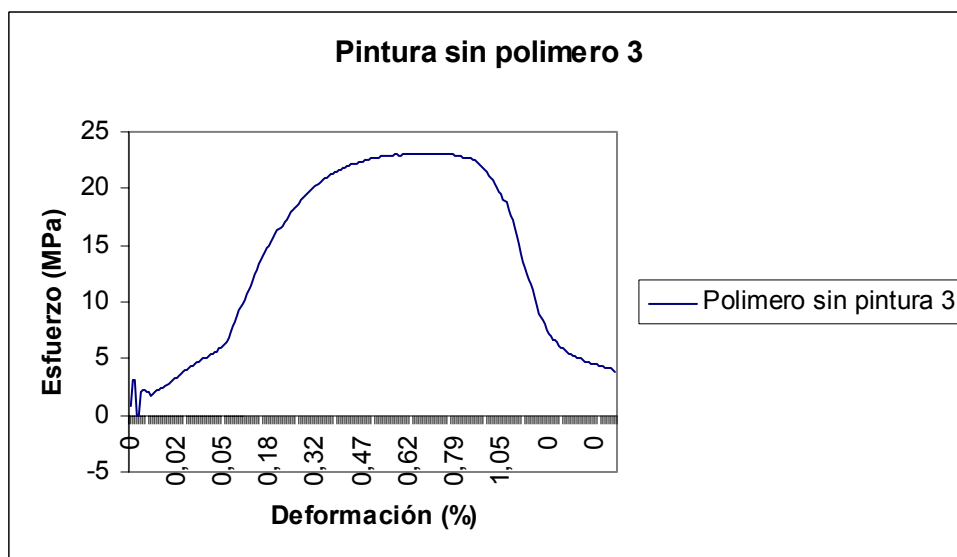


Fig 95. Ensayo tracción pintura sin polímero (3)

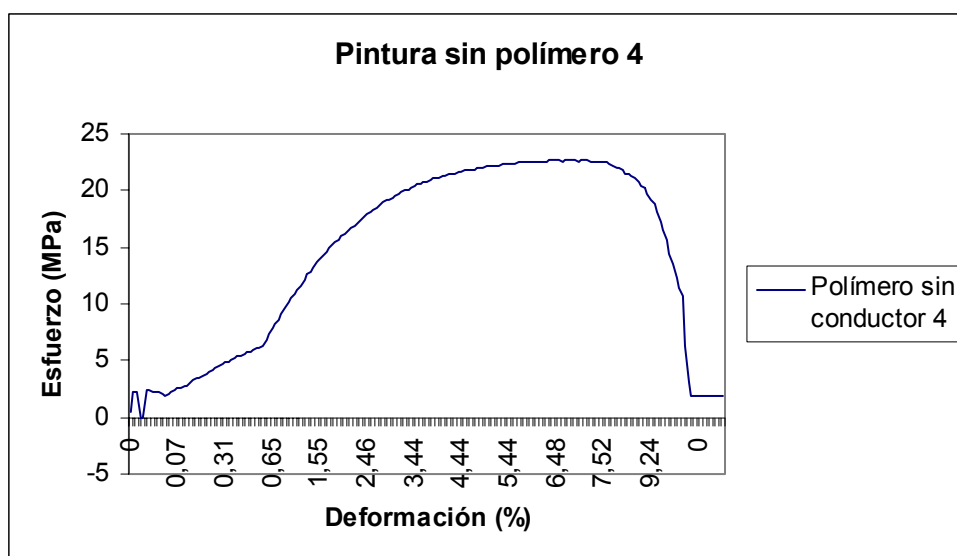
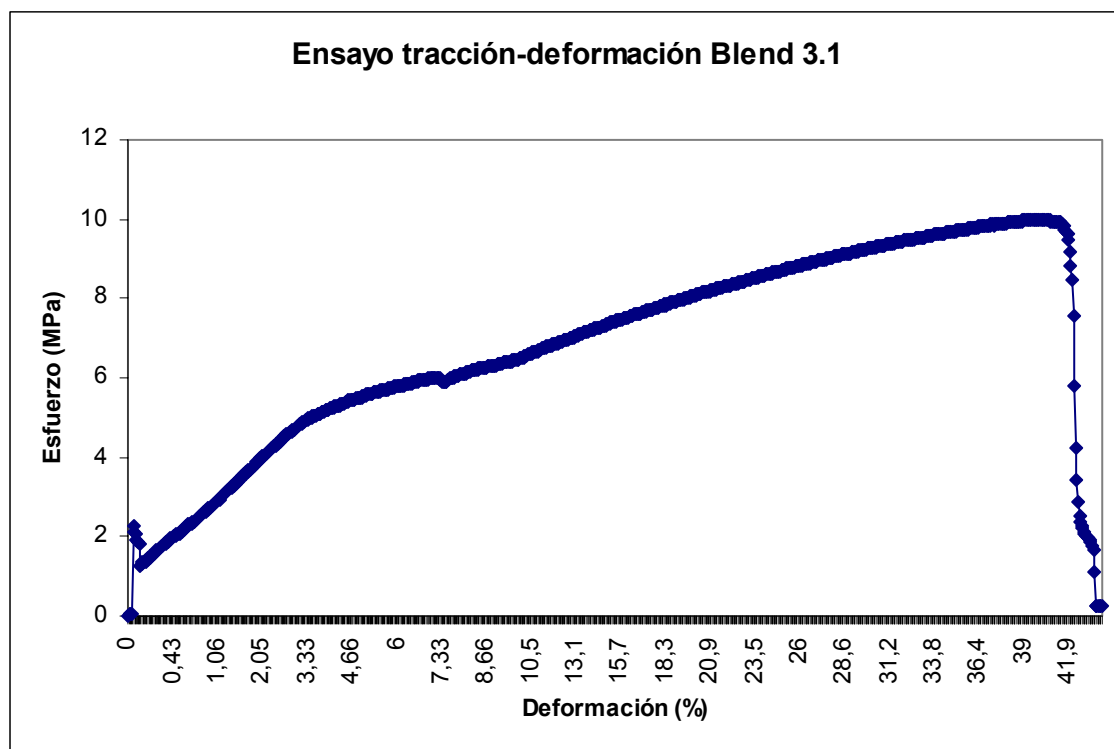


Fig 95. Ensayo tracción pintura sin polímero (4)

La siguiente tabla muestra las propiedades mecánicas de los ensayos tracción-deformación de las probetas constituidas por pintura (resina epoxi) y blend de 3 capas disuelta en su matriz.

	Ancho probeta (mm)	Espesor probeta (mm)	Alargamiento F max (%)	Alargamiento rotura (%)	F max (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
Ensayo1	3,59	0,33	39,07	41,28	9,98	37,88
Ensayo 2	4,25	0,35	33,16	36,32	10,10	91,12
Ensayo 3	2,55	0,36	39,67	43,31	18,16	267,01
Ensayo 4	4,61	0,40	43,70	48,50	9,44	21,31
Ensayo 5	3,11	0,39	39,44	43,00	12,57	117,17
Ensayo 6	3,43	0,38	38,03	41,09	11,09	90,62
Ensayo 7	3,59	0,33	35,48	38,82	13,28	194,66
Ensayo 8	3,78	0,39	42,58	48,39	12,12	101,83
Ensayo 9	4,29	0,33	27,40	30,47	9,40	116,35
Ensayo 10	4,53	0,38	17,28	22,80	8,69	127,03
Ensayo 11	3,18	0,44	38,33	40,28	10,65	93,47



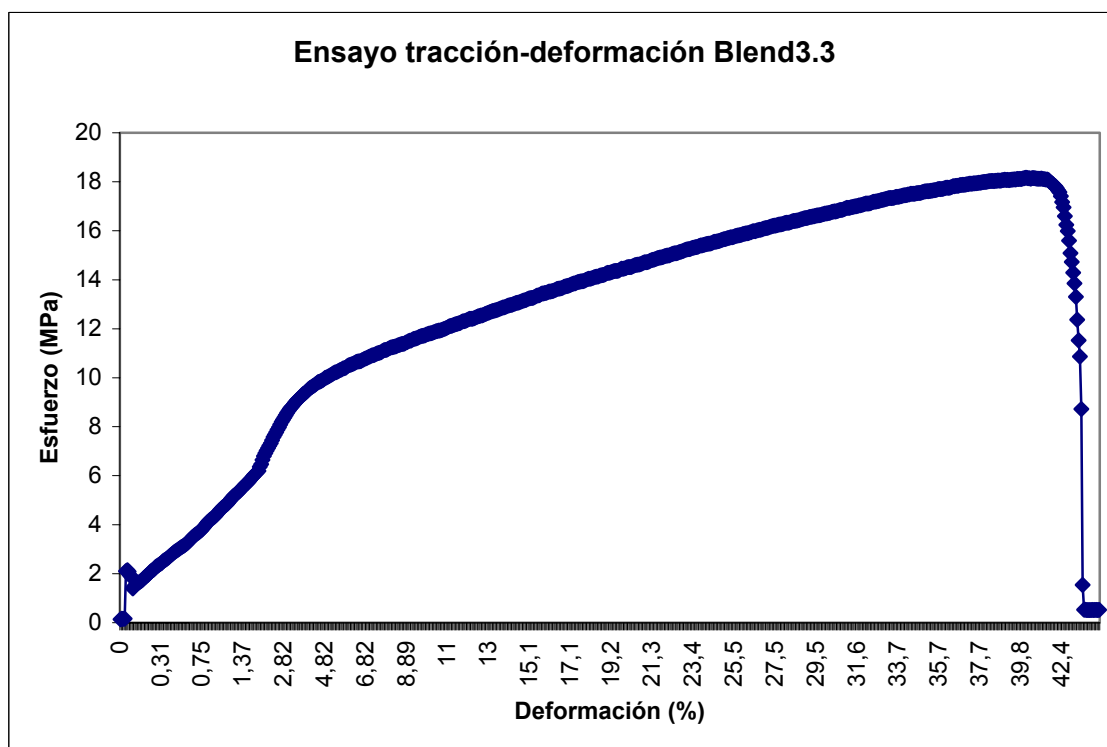
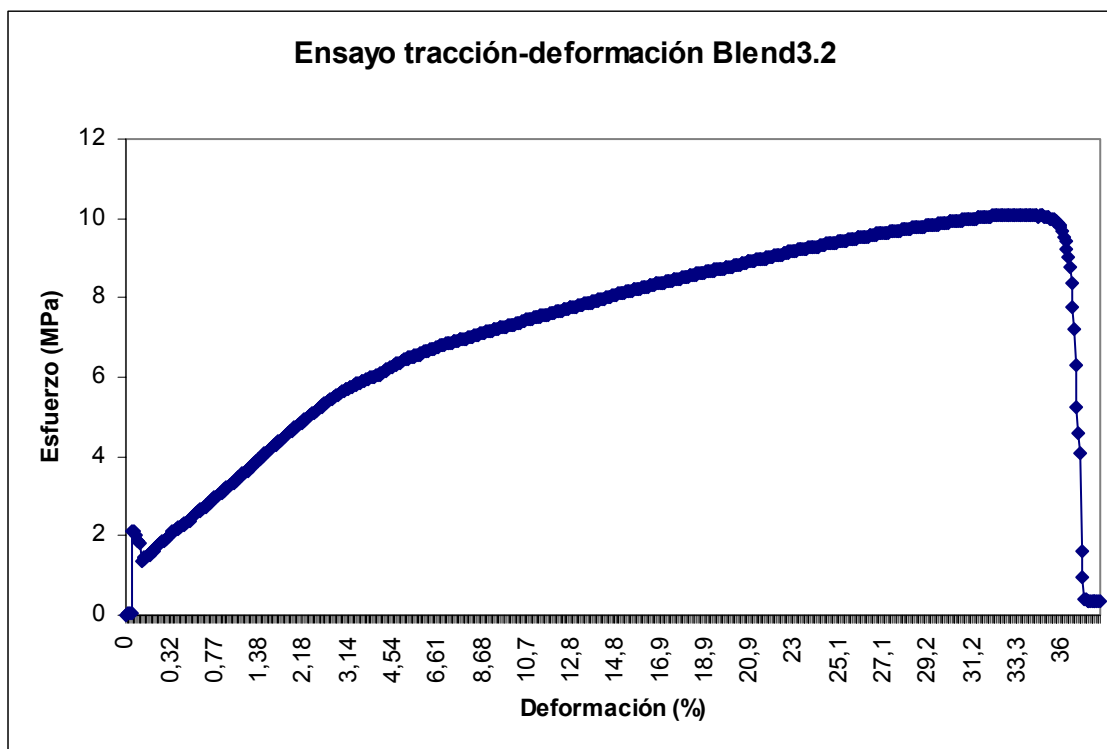


Fig 96. Ensayo tracción pintura con Blend 3 capas

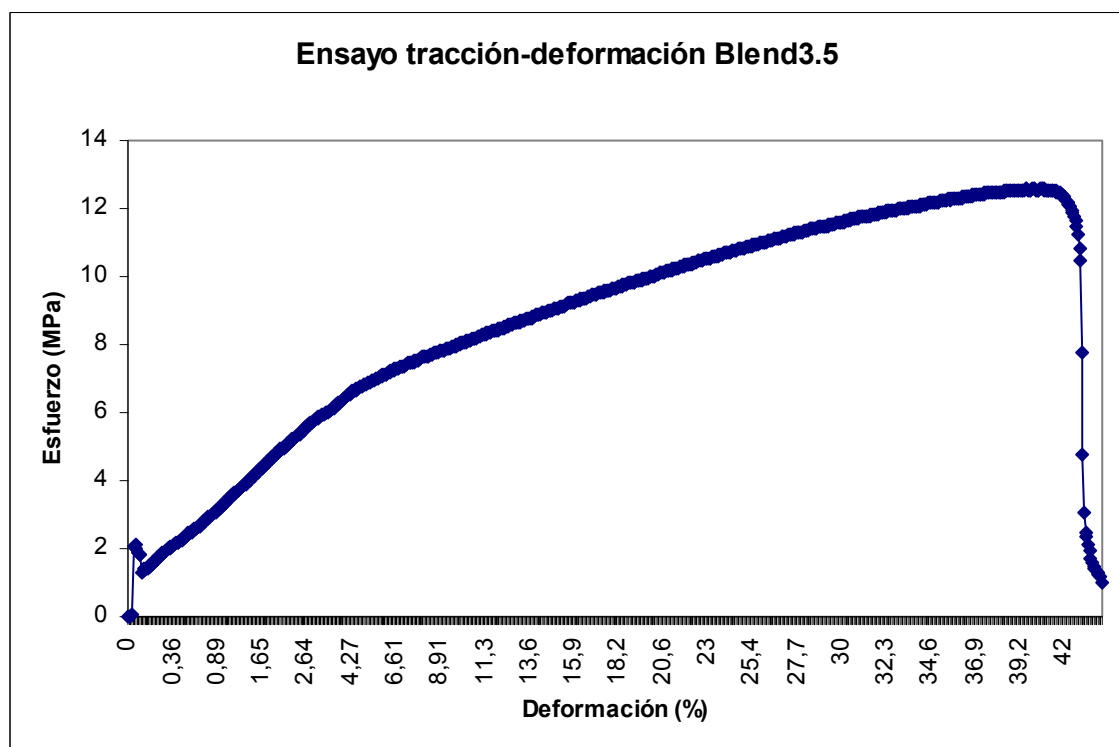
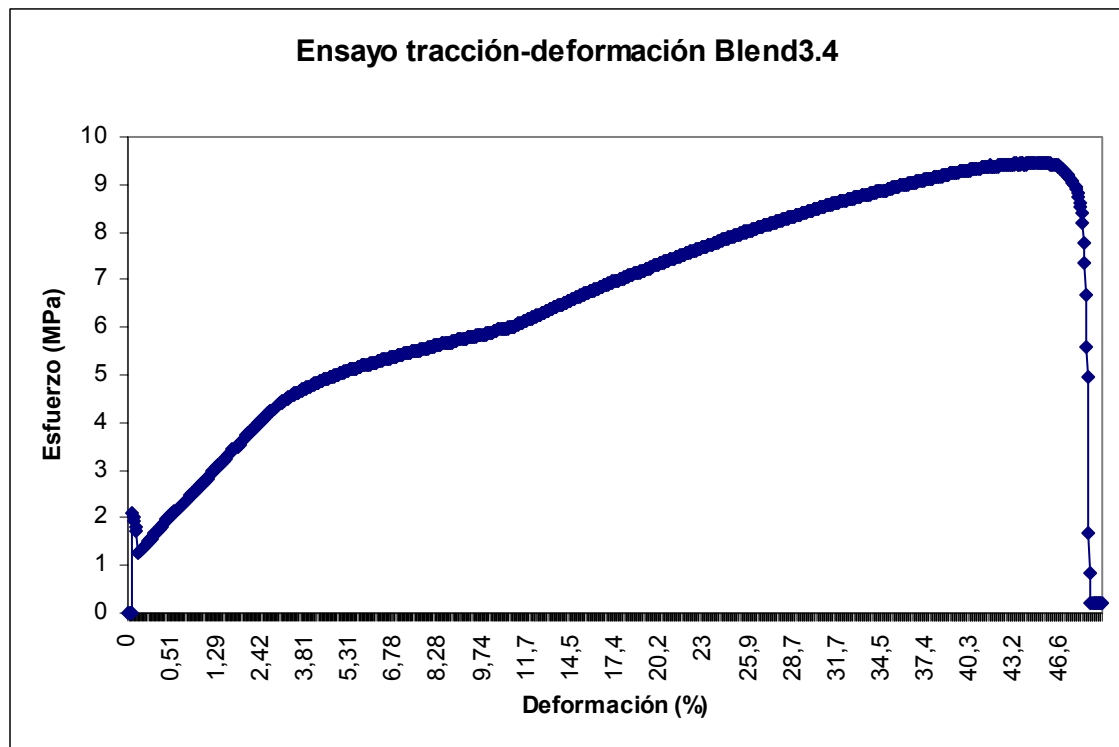


Fig 97. Ensayo tracción pintura con Blend 3 capas

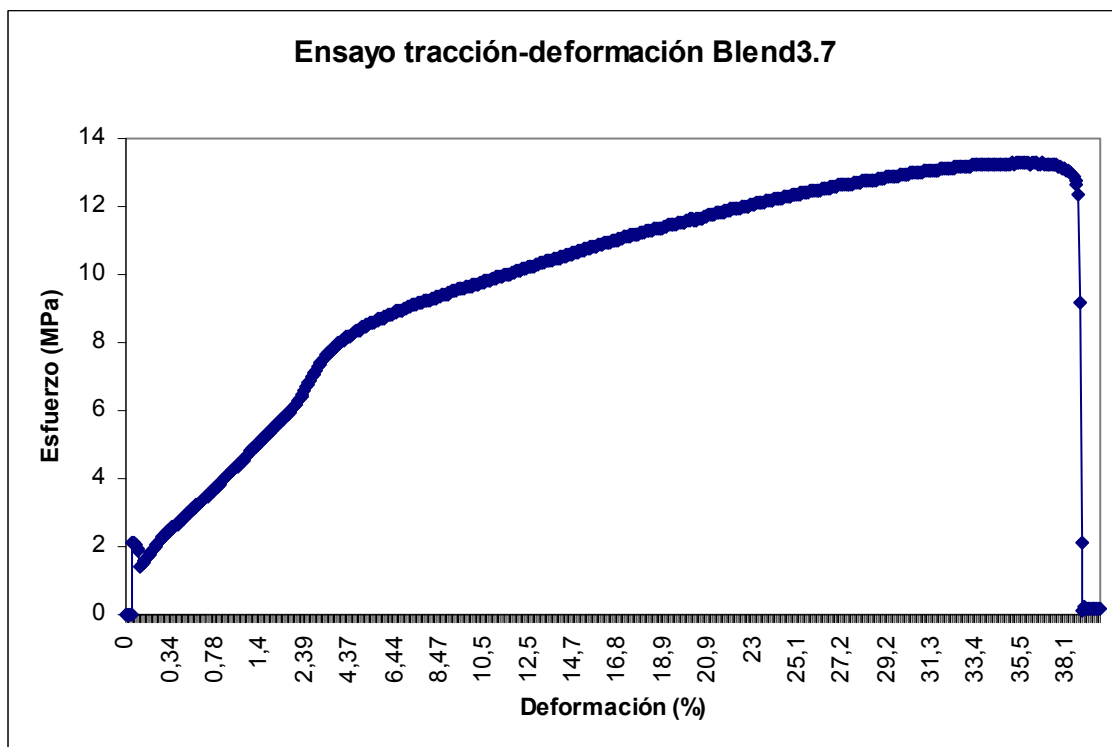
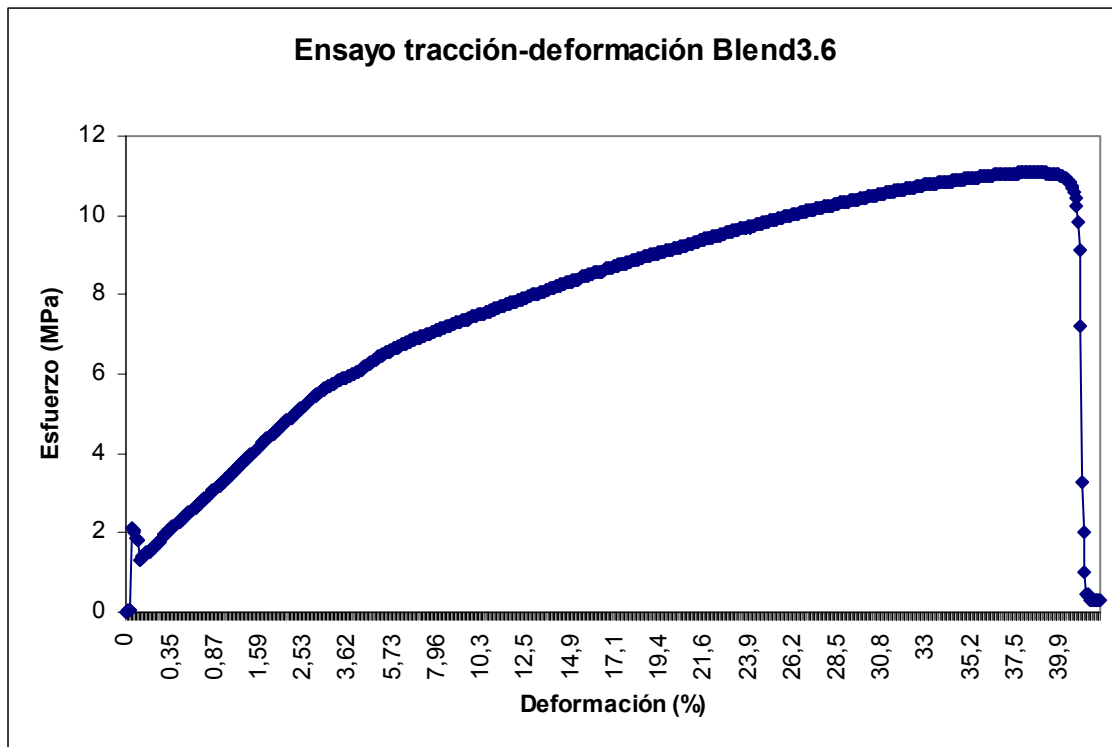


Fig 98. Ensayo tracción pintura con Blend 3 capas

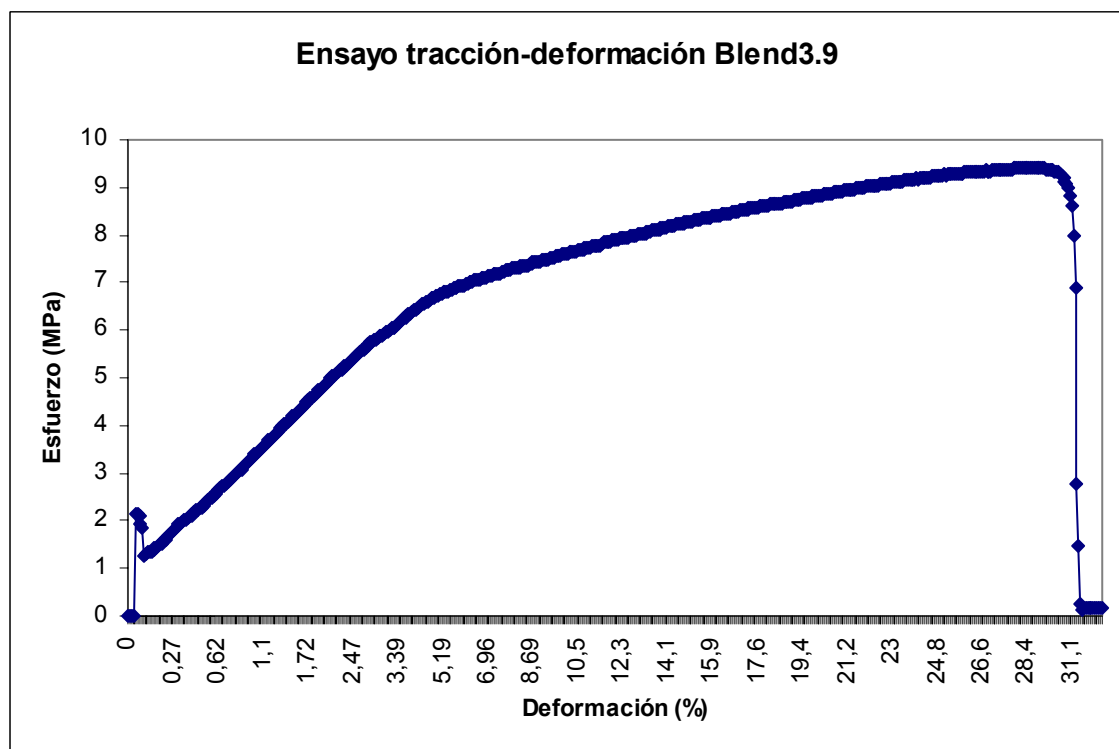
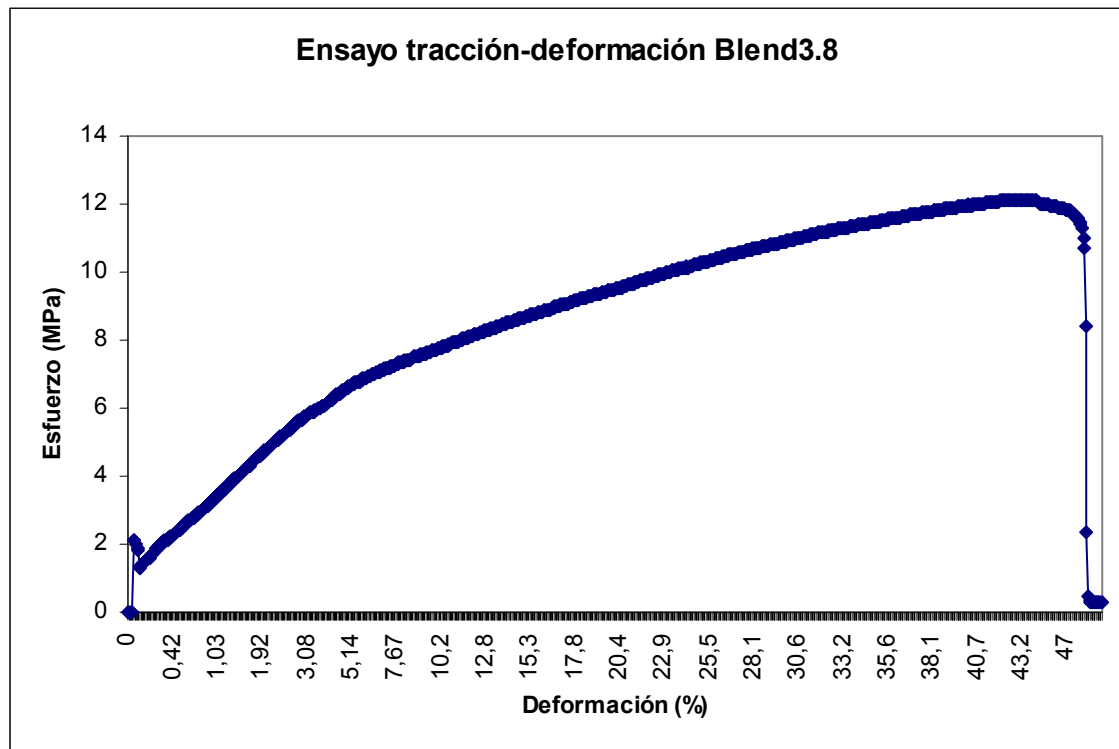
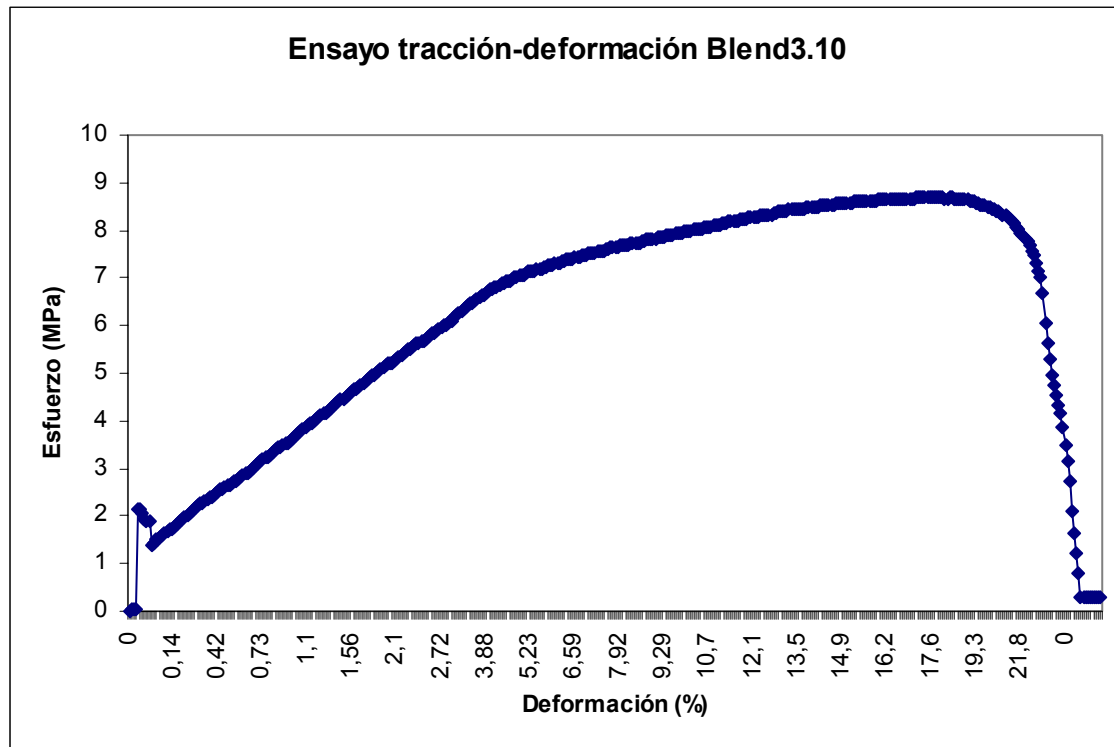


Fig 99. Ensayo tracción pintura con Blend 3 capas



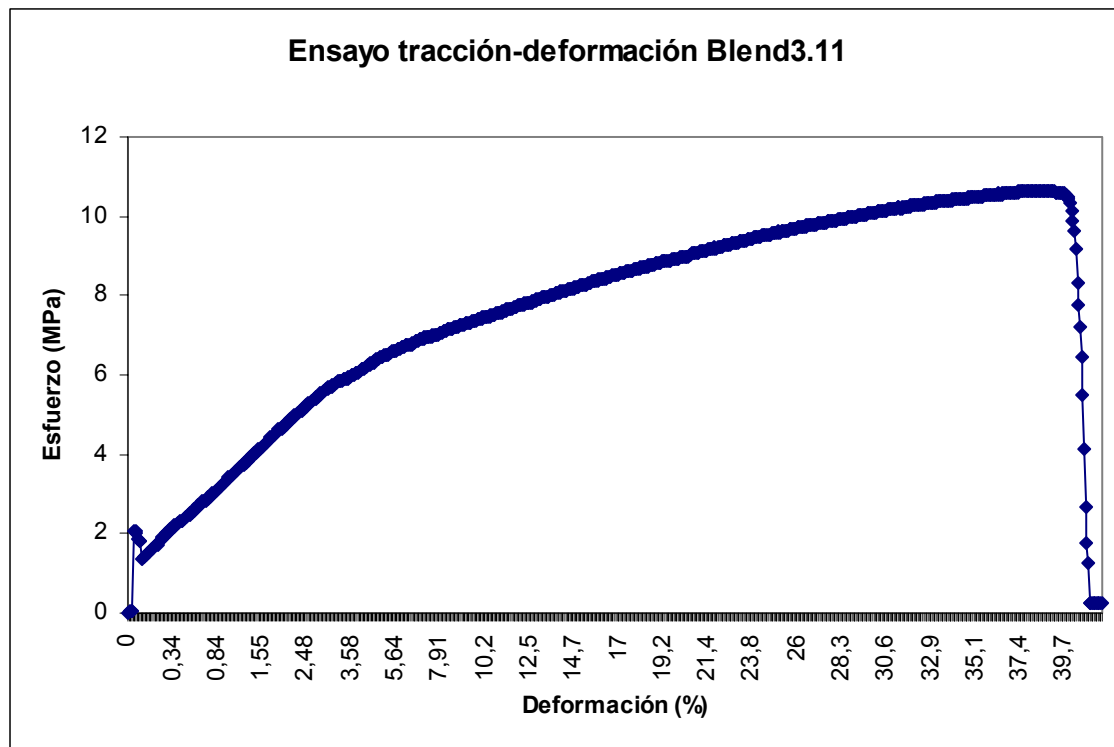
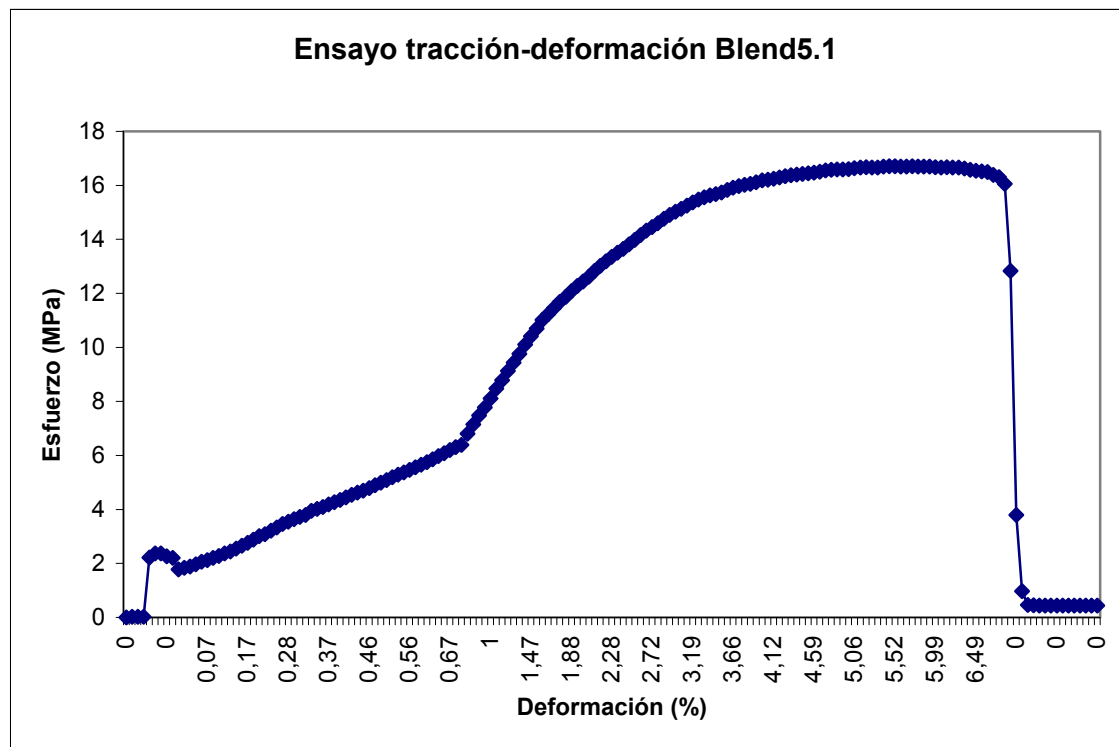


Fig 100. Ensayo tracción pintura con Blend 3 capas

La siguiente tabla muestra las propiedades mecánicas de los ensayos tracción-deformación de las probetas constituidas por pintura (resina epoxi) y blend de 5 capas disuelta en su matriz.

	Ancho probeta (mm)	Espesor probeta (mm)	Alargamiento F max (%)	Alargamiento rotura (%)	F max (Mpa)	Módulo Young (Mpa)
Ensayo1	3,41	0,24	5,41	6,96	16,70	681,10
Ensayo 2	3,33	0,33	11,78	14,80	14,34	404,01
Ensayo 3	4,62	0,18	4,07	4,34	20,71	999,22
Ensayo 4	4,63	0,13	0,48	0,60	7,24	1051,73
Ensayo 5	3,12	0,11	1,18	1,38	21,66	2376,03



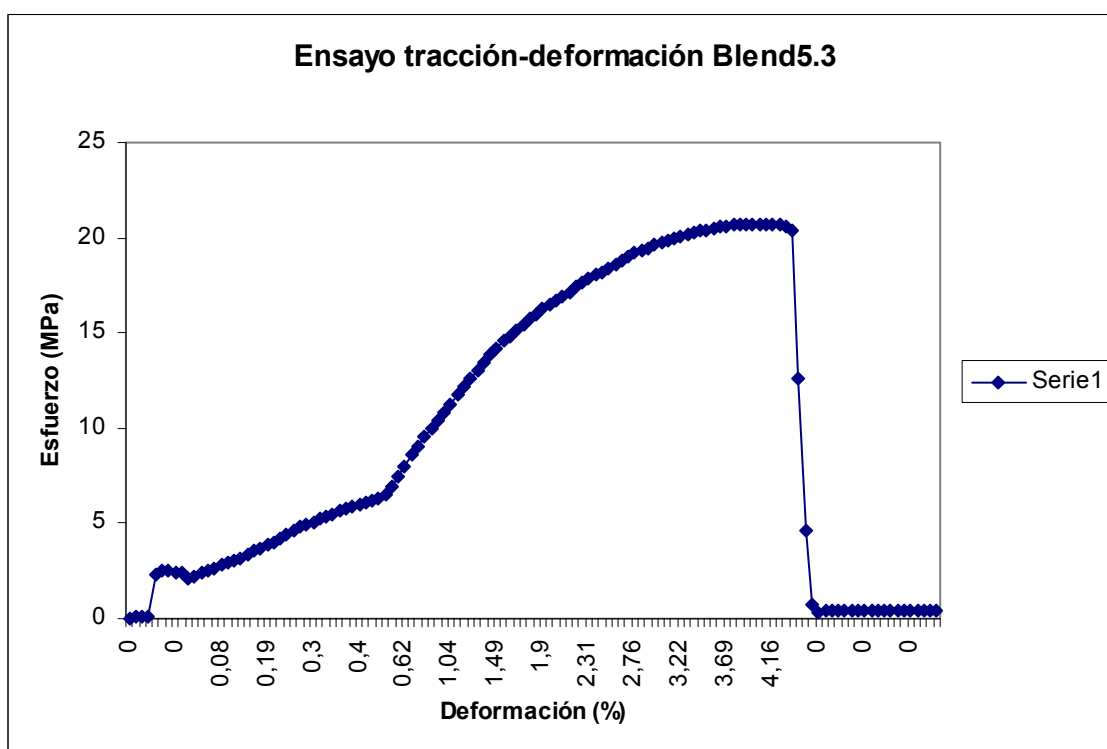
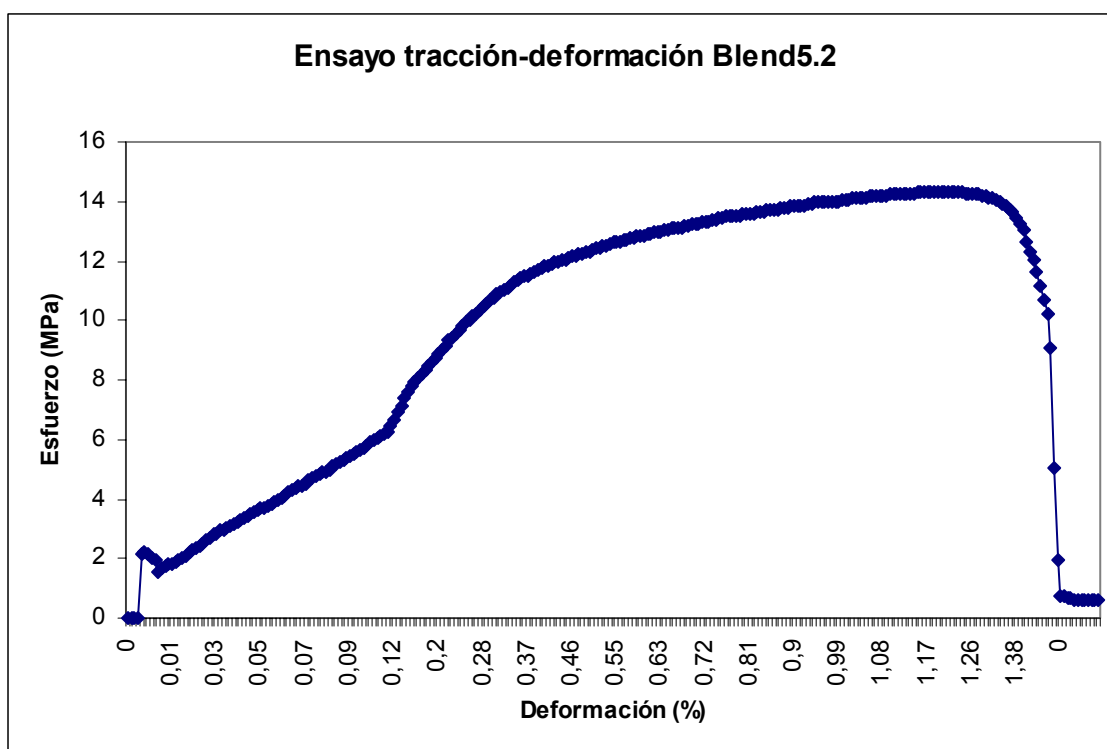


Fig 101. Ensayo tracción pintura con Blend 5 capas

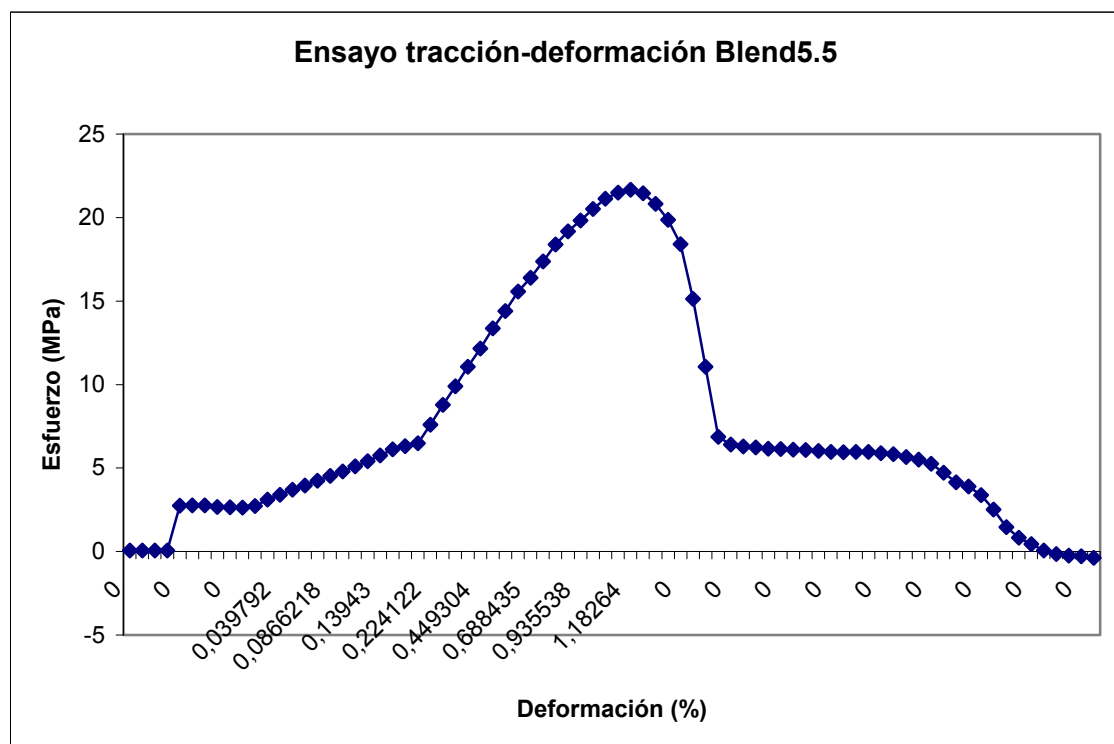
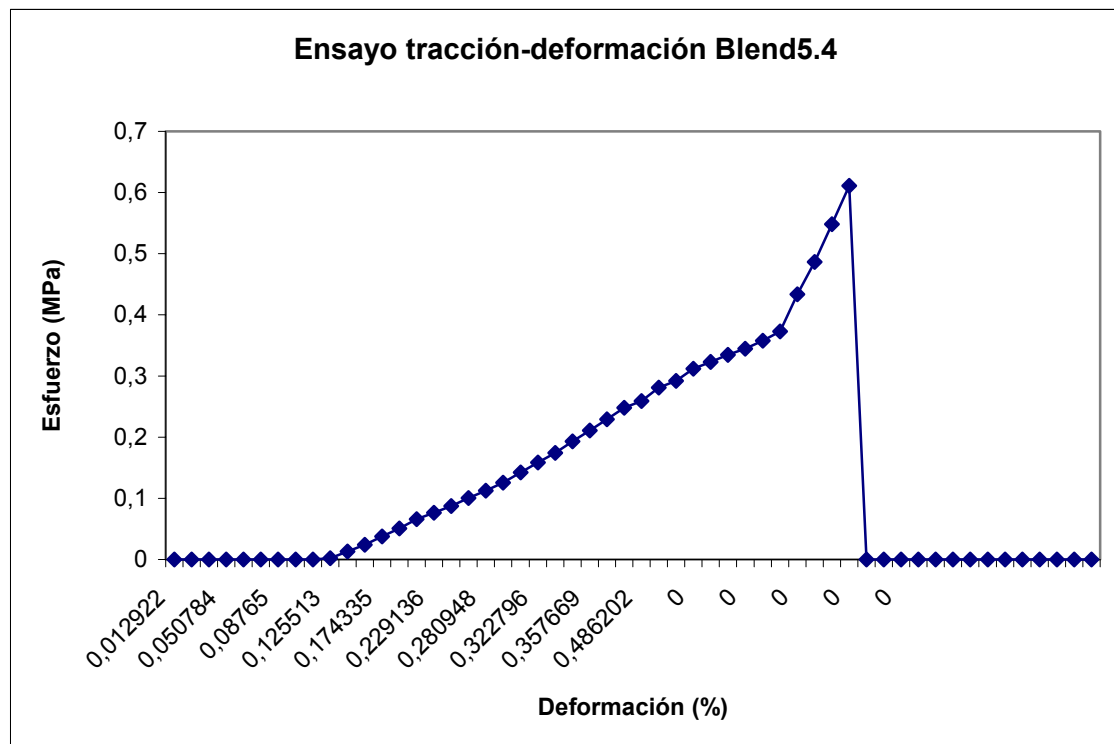


Fig 102. Ensayo tracción pintura con Blend 5 capas

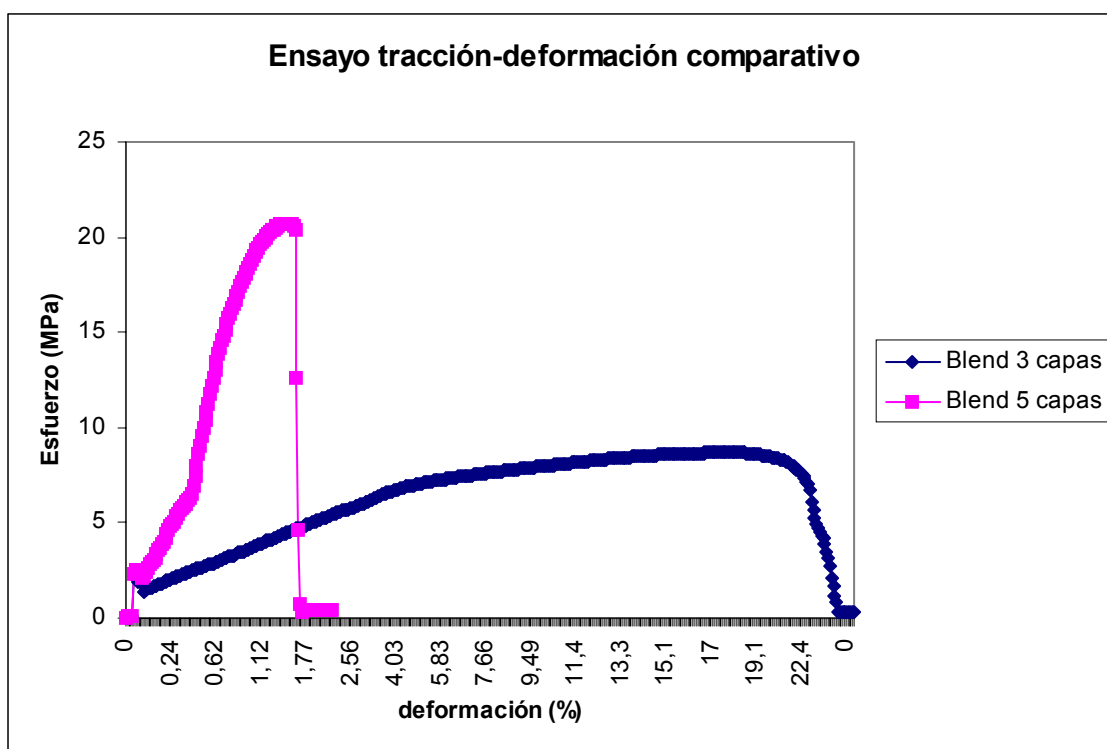


Fig 103. Ensayo tracción comparativo entre Blends

En los resultados de los ensayos de tracción se observa un comportamiento muy diferente respecto si se trata del Blend de 3 capas o 5 capas. En el caso del Blend de 5 capas se muestra una mayor rigidez respecto al de 3, que presenta una mayor ductilidad y mayor alargamiento. Cuestión que no se ha podido justificar, debido a que la presencia de polímero al 0,1 % en peso no parece razón suficiente para justificar dicho comportamiento ya que se trata de un comportamiento macroscópico y no microscópico.

Análisis termogravimétrico

Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, como ser: características de los cristales, estado, transformaciones polimórficas, transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud.

El análisis térmico permite la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas. Las técnicas de Análisis Térmico que se emplean con mayor frecuencia son: la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), el Análisis Térmico Diferencial (ATD), el Análisis Termogravimétrico (ATG) y el Análisis Termomecánico (ATM).

Tabla 1.

Técnica	Propiedad medida
CDB	flujo de calor, cambio de energía
ATD	diferencia de temperaturas
ATG	masa, peso
ATM	deformación

Este análisis registra el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico). Suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos.

Muchas sustancias tienen la capacidad de formar hidratos y/o solvatos. En los primeros, el agua está presente no sólo en su superficie como humedad, sino también en el cristal. Esta propiedad, conocida como pseudopolimorfismo, puede conducir a complejos procesos de fusión.

Generalmente, la pérdida de solvente adsorbido en la superficie puede distinguirse de la pérdida de solvente ocluido en el cristal y de las pérdidas de masa producidas por descomposición de la sustancia.

Las mediciones se llevan a cabo bajo reflujo programado de un gas apropiado. El contenido porcentual de pérdida, G, se calcula por la fórmula siguiente:

$$G (\% \text{ de pérdida}) = 100 Dm/m_0$$

en la cual Dm es la pérdida de masa y m_0 es el peso inicial de la muestra.

Dado que el Análisis Termogravimétrico no identifica específicamente los productos de reacción, pueden analizarse los gases desprendidos con metodologías apropiadas. También se emplea para la caracterización de sustancias la combinación de CDB y ATG.

Aparato - Consta de una microbalanza asociada a una fuente de calor programable. Los aparatos difieren, principalmente, en el intervalo de masas aceptable para las muestras a analizar y la forma de detección de la temperatura de la muestra. Deben realizarse calibraciones periódicas de las determinaciones de masa, mediante el empleo de pesas patrón y de la escala de temperatura, empleando Sustancias de referencia apropiadas.

Las termogravimetrías se registraron con una termobalanza Perkin-Elmer TGA 6. Se trata de una balanza electrónica que está colocada en el interior de un horno. Está acoplada a un sistema de control por microprocesador y una estación de procesamiento de datos. Un programador de temperaturas permite controlar la temperatura del horno, con la finalidad de registrar tanto la temperatura a la que está sometida la muestra como las variaciones que sufre la misma. La operación se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y en el rango de 50-600° C. En la figura 5.5 se representa un esquema de este tipo de balanza.

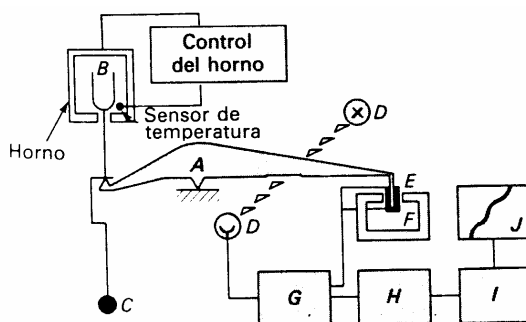


Fig 104. Componentes de una balanza térmica: A, brazo; B, copa y soporte de muestra; C, contador de peso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de tara; I, amplificador; J, registro.

Resultados

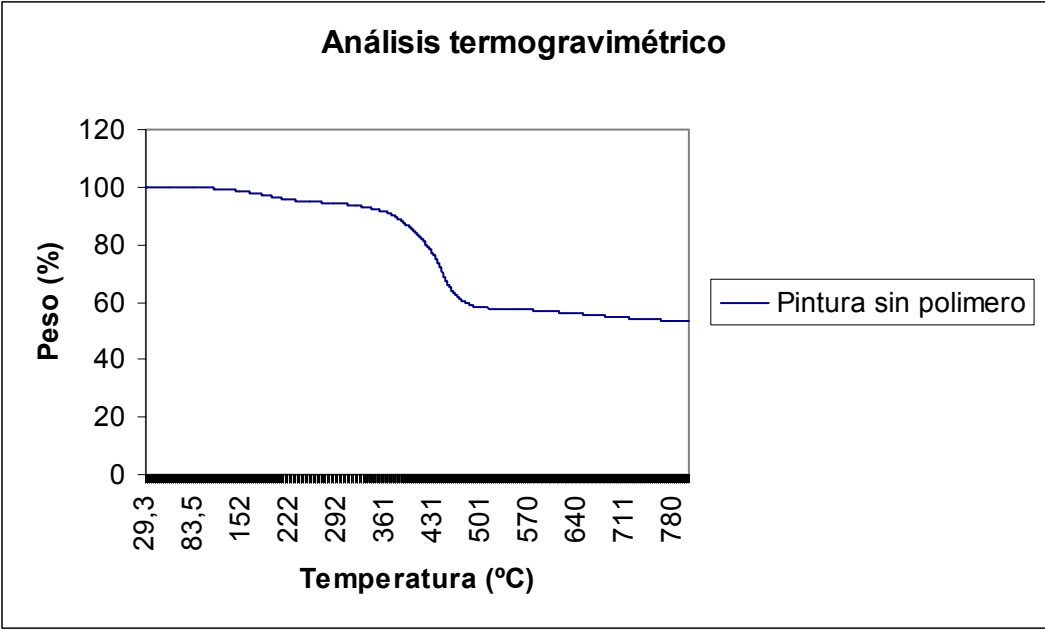


Fig 105. ATG pintura sin polímero

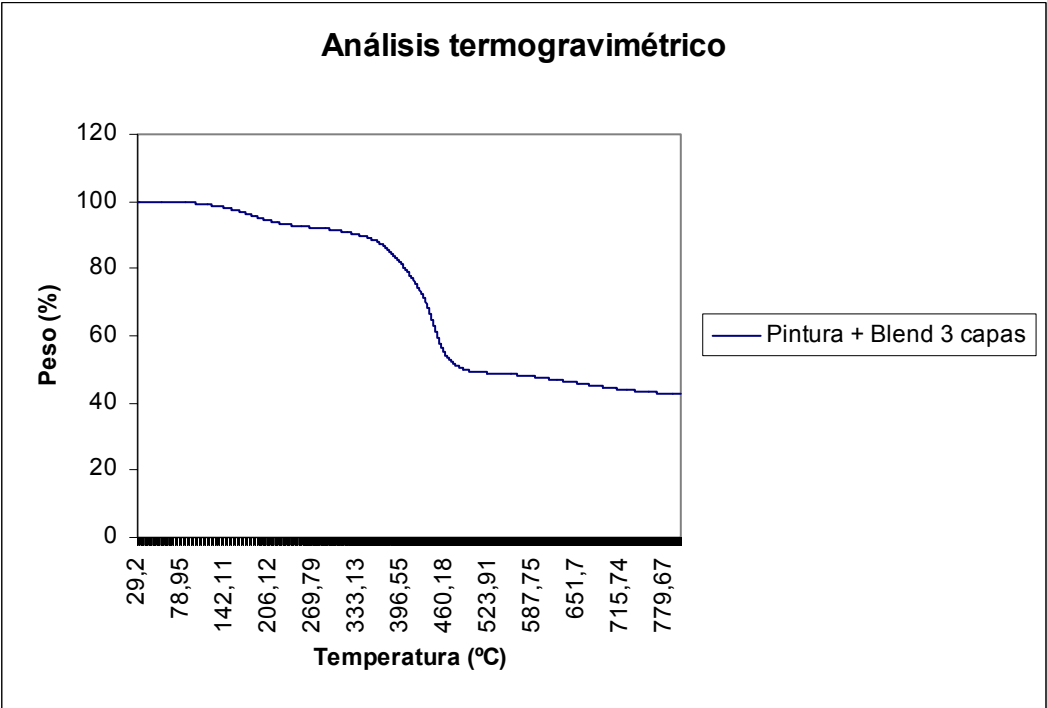


Fig 106. ATG pintura con Blend 3 capas

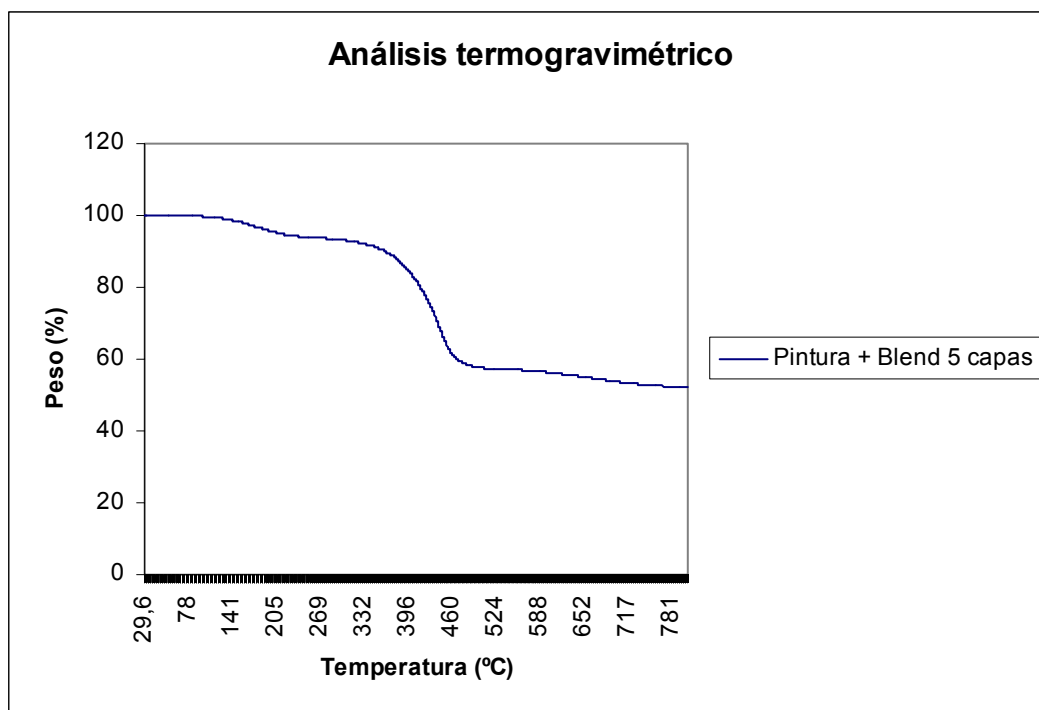


Fig 107. ATG pintura con Blend 5 capas

El análisis termogravimétrico ha mostrado que prácticamente no existen diferencias entre la pintura con polímero y sin polímero, sin embargo si podemos comentar algunas características comunes de las gráficas. En ambas se observa un primer tramo en el que se refleja un ligero descenso, este descenso es producido por la evaporación del disolvente de la pintura. El segundo tramo que presenta una pendiente negativa más pronunciada pertenece a la desaparición de la matriz polimérica, finalmente se nota un valor asintótico que refleja la presencia de pigmentos inorgánicos, se puede observar que la pintura presenta un porcentaje elevado de pigmentos inorgánicos (50 %).

Otro hecho interesante a destacar es que la desaparición de la matriz polimérica no se produce hasta unas temperaturas de 340 °C, lo que demuestra que las pinturas son de carácter termoestable.

Viscosidad absoluta

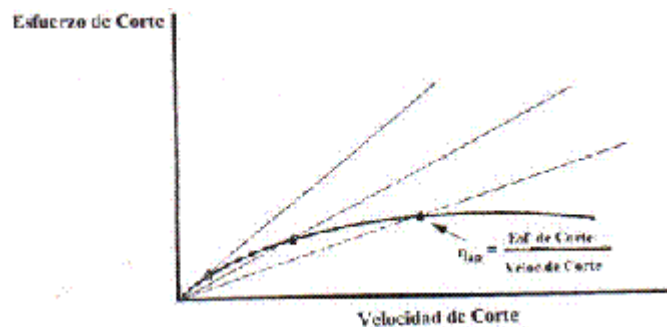
Antes de comentar el concepto de viscosidad realizaremos una breve introducción sobre el fundamento teórico de los fluidos. Se define fluido como una sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo de corte, por tanto, en ausencia de este, no habrá deformación. Los fluidos pueden clasificarse de manera general de acuerdo con la relación entre el esfuerzo de corte aplicado y la relación de deformación.

Fluidos newtonianos y no newtonianos

Los fluidos en que los esfuerzos de corte es directamente proporcional a la tasa de deformación son fluidos newtonianos. Los fluidos más comunes tales como el agua, el aire y la gasolina son newtonianos en condiciones normales. Si consideramos la deformación de dos fluidos newtonianos diferentes, digamos glicerina y agua podemos darnos cuenta de que se deformarán a diferentes proporciones ante la acción del mismo esfuerzo de corte aplicado. La glicerina presenta una resistencia mucho mayor a la deformación que el agua y por ello podemos decir que es mucho más viscosa.

Los fluidos en los cuales el esfuerzo de corte no es directamente proporcional a la relación de deformación son no newtonianos. Estrictamente hablando la definición de un fluido es válida solo para materiales que tienen un esfuerzo de deformación cero. Por lo común, los fluidos no newtonianos se clasifican con respecto a su comportamiento en el tiempo, es decir, pueden ser dependientes del tiempo o independientes del mismo.

En el campo de los fluidos hay que tener en cuenta una característica importante denominada viscosidad aparente. El concepto de viscosidad aparente se ejemplifica en la figura donde se aprecia que a medida que la velocidad de corte aumenta, la pendiente de la línea de viscosidad aparente disminuye indicando una disminución en la misma.



Los fluidos en los cuales la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la relación de deformación ($n < 1$) se llaman **pseudoplásticos**. Casi todos los fluidos no newtonianos entran en este grupo; los ejemplos incluyen soluciones poliméricas, suspensiones coloidales y pulpa de papel en agua. Si la viscosidad aparente aumenta con el incremento de la relación de deformación ($n > 1$) el fluido se nombra **dilatante**.

El fluido que se comporta como un sólido hasta que se excede un esfuerzo de deformación mínimo t_y y exhibe subsecuentemente una relación lineal entre el esfuerzo y la relación de deformación se conoce como **plástico de Bingham** o ideal.

El estudio de fluidos no newtonianos es aún más complicado por el hecho de que la viscosidad aparente puede depender del tiempo. Los fluidos **tixotrópicos** muestran una reducción de n con el tiempo ante la aplicación de un esfuerzo de corte constante. Los fluidos **reopécticos** muestran un aumento de n con el tiempo. Después de la deformación, algunos regresan parcialmente a su forma original cuando se libera el esfuerzo aplicado. A tales fluidos se les llama **viscoelásticos**.

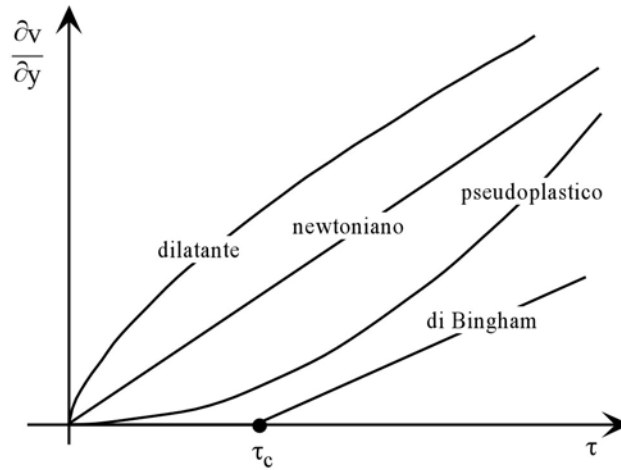


Fig 108. Respuesta reológica de un fluido newtoniano y otro no newtoniano

Resultados

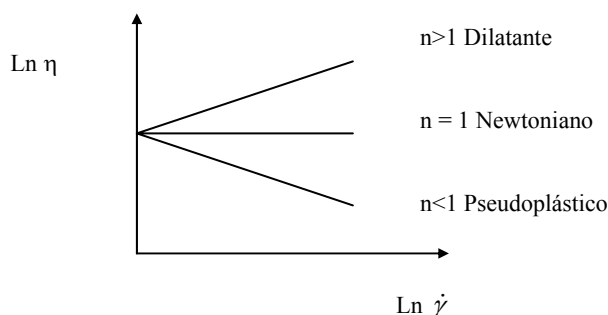
Para el cálculo de la viscosidad se ha utilizado un reómetro tipo Brookfield ST DIGIT R SELECTA.

El viscosímetro funciona por el principio de rotación de un disco sumergido en el material a ensayar. Dada una velocidad constante de giro, calcula el momento de torsión necesario para superar la resistencia viscosa. El sistema da la lectura directa de la viscosidad en centipoise (mPa . s).

Dispone de una gama de seis husillos numerados de R2 a R7 que pueden operar a diecinueve velocidades distintas, desde 0,3 hasta 200 rpm.

Los ensayos para analizar el comportamiento no newtoniano de las pinturas se han realizado a temperatura ambiente. Para ello se ha introducido el disco de reómetro en el bote de pintura hasta el nivel marcado en el husillo. Se ha introducido la velocidad de giro, el husillo y se ha puesto en marcha la máquina. Una vez terminado el ensayo se puede trazar la curva de viscosidad (η) en función de la velocidad angular (ω) y determinar el comportamiento de la pintura mediante la Ley de Potencias. Según la Ley de Potencias:

$$\eta = k . (d\gamma / dt)^{n-1}$$
$$\tau = k . \dot{\gamma}^n$$



Ley de potencias

Para el caso de nuestra pintura de naturaleza epoxi tenemos los siguientes resultados

Husillo	γ (rpm)	η (mPa . s)
R3	0,3	109960
R3	0,5	71540
R3	0,6	61150
R3	1	39240
R3	1,5	27640
R3	2	21640
R3	2,5	17830
R3	3	15270
R3	4	12090
R3	5	10130
R3	6	8950
R3	10	5760
R3	12	5450
R3	20	3660
R3	30	2700

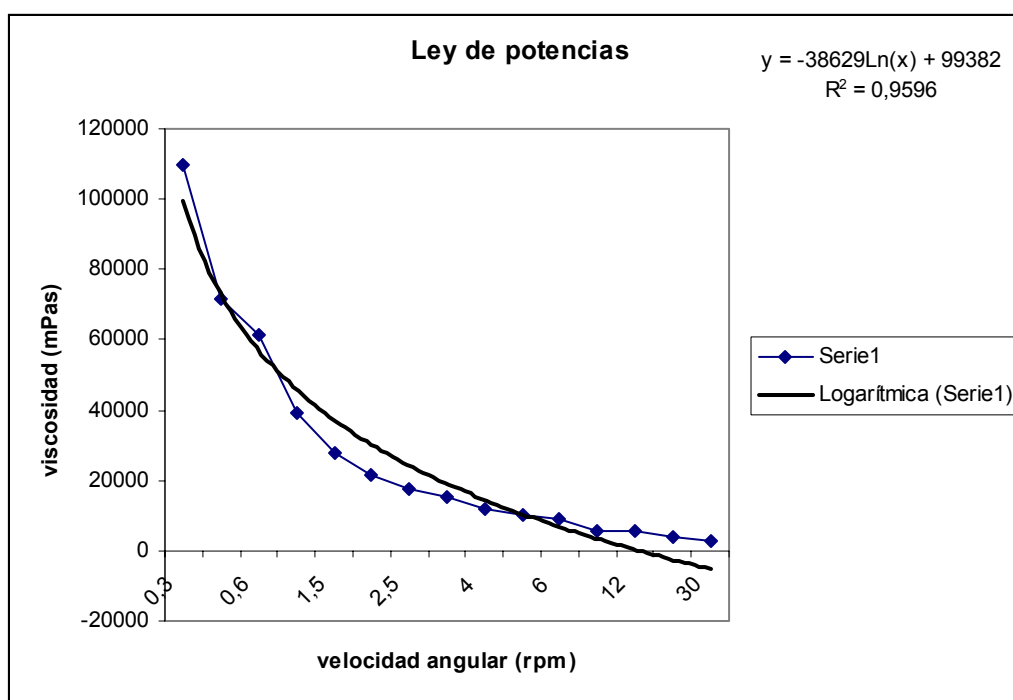
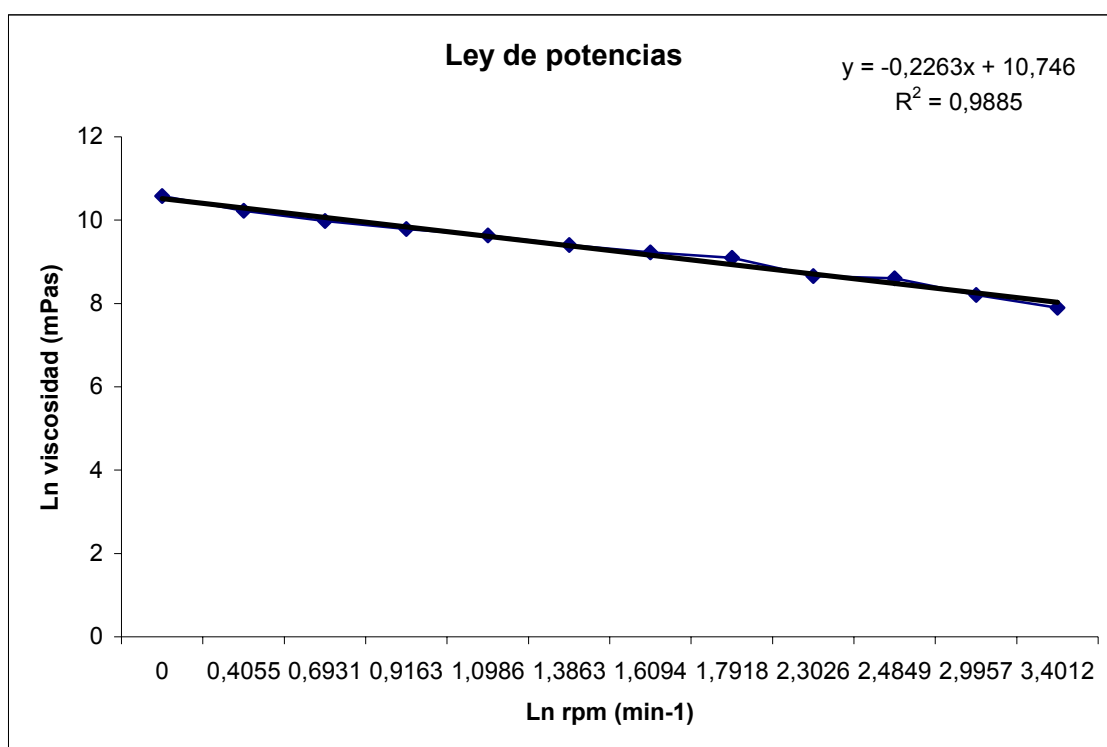


Fig 109. Gráfica Ley potencias pintura epoxi

Husillo	$\ln \gamma$ (rpm)	$\ln \eta$ (mPa . s)
R3	0,00	10,57
R3	0,40	10,22
R3	0,69	9,98
R3	0,91	9,78
R3	1,09	9,63
R3	1,38	9,40
R3	1,60	9,22
R3	1,79	9,09
R3	2,30	8,65
R3	2,48	8,60
R3	2,99	8,20
R3	3,40	7,90



Aplicando la ley de potencias:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= K \cdot (d\gamma / dt)^{n-1} \\ \tau &= k \cdot \dot{\gamma}^n \end{aligned} \right\} \quad \ln \eta = \ln k + (n-1) \ln \dot{\gamma}$$

La pendiente de la recta será el valor de (n-1) y de aquí se puede obtener el valor de n:

$$(n-1) = -0,2263$$

$$\mathbf{n = 0,773 < 1 \text{ (comportamiento pseudoplástico)}}$$

Los fluidos en los cuales la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la relación de deformación ($n < 1$) se llaman pseudoplásticos. En este caso la viscosidad disminuye a medida que aumenta el esfuerzo de corte sobre el fluido.

De esta manera se puede concluir que nuestra pintura con base epoxi se trata de un fluido con comportamiento no newtoniano, pseudoplástica y termoestable.

Ensayos de corrosión

El sustrato metálico que se utiliza como base para el recubrimiento es el acero. Se trata de acero de bajo contenido en carbono y laminado en frío. Las características del mismo se especifican a continuación.

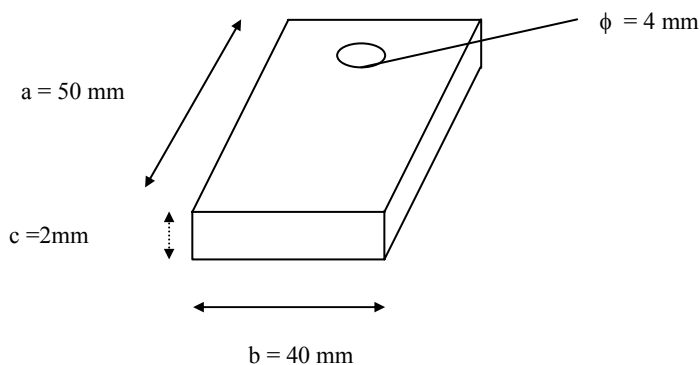
Composición (%): C<0,08; Mn = 0,25; Si =0,01; S = 0,010; P = 0,014; Al = 0,014

Densidad: 7,86 g/ cm³

Rugosidad media: 1,90 μm

Rugosidad máxima: 12,6 μm

Las dimensiones de las chapas para los ensayos de corrosión son: longitud $a = 50\text{ mm}$, anchura $b = 40\text{ mm}$, espesor $c = 2\text{ mm}$, diámetro del orificio $\phi = 4\text{ mm}$ tal y como se observa en la figura 6.1.



Preparación de las probetas

Las probetas metálicas se han desengrasado con acetona y se han guardado en un desecador hasta la posterior aplicación de la pintura.

Aplicación de las pinturas

La aplicación de la pintura en las probetas se ha hecho por inmersión. Cada chapa metálica se ha recubierto con dos capas de pintura, dejando un periodo de tiempo de secado entre cada aplicación de 15 minutos.



Fig 110. Placa acero sin pintura



Fig 111. Placa acero con pintura + polímero



Fig 112. Simulador de corrosión 20 x 28,5 x 23,7 cm³ con una disolución de NaCl 3,5 %

Fotografías

Las fotografías han sido realizadas a través de una lente de aumentos 4x. En ellas se refleja la pintura (matriz) con el polímero (Blend) disperso, ya que los polímeros sintetizado electroquímicamente presentan muchas dificultades para disolverse en pintura, de aquí que se forma una suspensión (puntos negros) del polímero. Entre los medios probados para disolver el polímero en la pintura se utilizaron disolventes como el cloroformo, el tetracloruro de carbono y otros disolventes pero sin resultado. Actualmente existen estudios en los cuáles se ha conseguido disolver polímero generado electroquímicamente mediante una solución de estireno.



Fig 113. Pintura con polímero (Blend 3 capas)



Fig 114. Pintura con polímero (Blend 5 capas)

Aplicaciones biológicas

Método experimental

Entre las principales aplicaciones que se han establecido en este proyecto cabe destacar el estudio realizado en el campo biológico, en el cual se han realizados determinados experimentos con células de cáncer de laringe, y el estudio en el campo de las pinturas para evaluar el comportamiento de las pinturas con polímero frente a la corrosión.

En el campo biológico se ha investigado sobre la adherencia de las células de cáncer de laringe y proteínas sobre el polímero EDOT. Para llevar a cabo dicho experimento se ha seguido un tratamiento que se explica a continuación.

En primer lugar comentar que el polímero PEDOT fue generado vía electroquímica (cronoamperometría) con un tiempo de 300 segundos, entre un potencial de 0 a 1,4 V sobre una placa de acero de 1 cm². A continuación realizamos un cultivo de células de cáncer de laringe para la obtención de las células. Una vez obtenidas procedimos a su tratamiento, es decir, esterilizamos el ambiente a través de una cabina de flujo laminar para impedir la posible contaminación atmosférica. Seguidamente llevamos a cabo un proceso de equilibrado que consiste en eliminar las posibles impurezas del sustrato donde se encuentran las células. Dicho sustrato se trata de una placa de plástico, concretamente de poliestireno, en la cual se ha añadido un matriz celular (colágeno) para adherir las células ya que sobre el plástico las células no se adhieren. El proceso de adherencia se lleva a cabo a través de la interacción proteínas membrana y las proteínas matriz.



Fig 115. Cabina de flujo laminar

El siguiente paso denominado triximición deriva del término *trixina* que consiste en una proteasa, a partir de la cuál se consigue despegar las células del sustrato de la placa. Dicha reacción se debe controlar ya que de lo contrario la trixina conseguiría reaccionar con las enzimas de las células provocando su muerte, para ello se utiliza un inhibidor. El

inhibidor en cuestión se trata de un medio de cultivo denominado PBS, que consiste en una solución *buffer* 0,1 M de sales (NaCl , K_3PO_4) a $\text{pH} = 7,4$.

Una vez hemos conseguido controlar la reacción y el desenganche de las células el siguiente paso consiste en contabilizar el número de células que vamos a depositar sobre nuestro material.

Para ello se coge una micropipeta de Pasteur y se pipetea las células que se encuentran sobre la placa una vez desenganchadas colocándose sobre una probeta. Seguidamente se añade una solución de *azul de tripano* (0,4 %) que consiste en un colorante vital mediante el cuál permite saber que células que han sobrevivido. A continuación se lleva la probeta a un microscopio, las células que presentan una coloración azul significa que han muerto, mientras que las que presentan una coloración amarillenta se encuentran vivas. La diferencia de color se debe a la interacción del colorante con la membrana de la célula, si éste ha conseguido interacción con la membrana la coloración es azul (muerta), mientras que si no ha interactuado la coloración es amarilla (viva).

Acto seguido se calcula el número de células vivas en un total de 10 cuadrículas de la probeta, el resultado fue el siguiente: 428 células vivas y 17 muertas, lo que supone una viabilidad de aproximadamente un 97 %, valor aceptado teniendo en cuenta que se considera standard un 95 %.

En nuestro caso queríamos depositar un total de 50.000 células sobre la placa de acero de 1 cm^2 , lo que supone un volumen de $23,36\ \mu\text{l}$.

Una vez calculado el volumen necesario para obtener las 50000 células se deposita sobre nuestro sustrato, en este caso (acero + polímero). Se deja reposar una media hora para que se favorezca el proceso de adhesión bajo unas condiciones de crecimiento óptimas para las células ($T = 37\text{ }^\circ\text{C}$ y un 5,1 % CO_2). Después se añade cultivo como fuente de alimentación y se espera su comportamiento al cabo de 24 y 72 horas. El cultivo empleado en esta ocasión es diferente al medio PBS, en este caso se emplea otro medio denominado DEM, que también se trata de una solución salina 0,1M pero más compleja (MgCl_2 , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Suero proteínico, Cl^- , K^+)



Fig 116. Acero + Polímero + Células + Medio



Fig 117. Medio cultivo DEM

Una vez pasadas las 24 horas se añade un reactivo precursor de la sal de formazán a nuestro sustrato con las células (MTT). Las células para la respiración necesitan un orgánulo celular denominado mitocondrios. Los mitocondrios presentan una enzima denominada *proteasa*, el reactivo en contacto con las células forma la sal de formazán que presenta una estructura cristalina. Si la coloración es lila representa que la célula ha sobrevivido y se ha adherido al sustrato de lo contrario ha muerto. En nuestro caso la estructura cristalina de la sal de formazán no nos es óptima para nuestro estudio así que es necesario disolver los cristales mediante un reactivo denominado DMSO (Dimetilsulfóxido). Una vez disuelto los cristales procedemos a la lectura de su absorbancia, que en nuestro caso es de 554 nm y de esta manera podremos evaluar de forma cuantitativa el número de células. Por otro lado hay que tener en cuenta que existe una relación directamente proporcional entre el color y el número de células.

Cálculos

$$\text{Células vivas} = 428$$

$$\text{Células muertas} = 17$$

$$\text{Células vivas / ml} = \frac{428}{10} * 5 * 10^4 = 214,0 * 10^4 \text{ cel / ml} \rightarrow 2,14 * 10^6 \text{ cel / ml}$$

$$\text{Células totales / ml} = \frac{445}{10} * 5 * 10^4 = 222,5 * 10^4 \text{ cel / ml} \rightarrow 2,22 * 10^6 \text{ cel / ml}$$

El valor correspondiente a 5 corresponde al factor de dilución (volumen del medio, volumen del colorante y volumen de las células). El valor de 10^4 corresponde al factor de la cámara. Finalmente el valor 10 corresponde al número de cuadrículas en las cuáles se ha tenido en cuenta el proceso de contado.

$$\% \text{ Viabilidad} = \frac{2,14}{2,22} * 100 \rightarrow 96,39$$

El muestreo realizado refleja que el 97 % de las células depositadas sobre la placa de poliestireno están vivas.

El cálculo se ha establecido en 50000 células que representan el número de células que queremos depositar sobre el sustrato.

Volumen de células (50.000)

$$50000 \text{ cél} \frac{1 \text{ ml}}{214 * 10^4 \text{ cél}} * \frac{11}{1000 \text{ ml}} * \frac{1 \mu\text{l}}{10^{-6} \text{ l}} = 23,36 \mu\text{l}.$$

Resultados

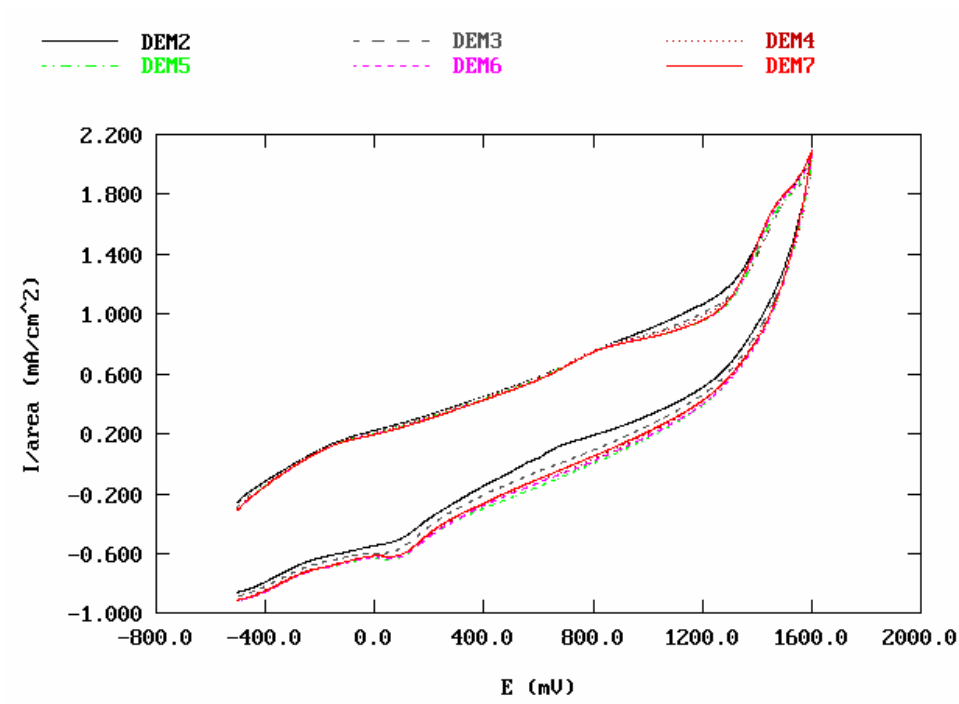


Fig 118. Acero + PBS

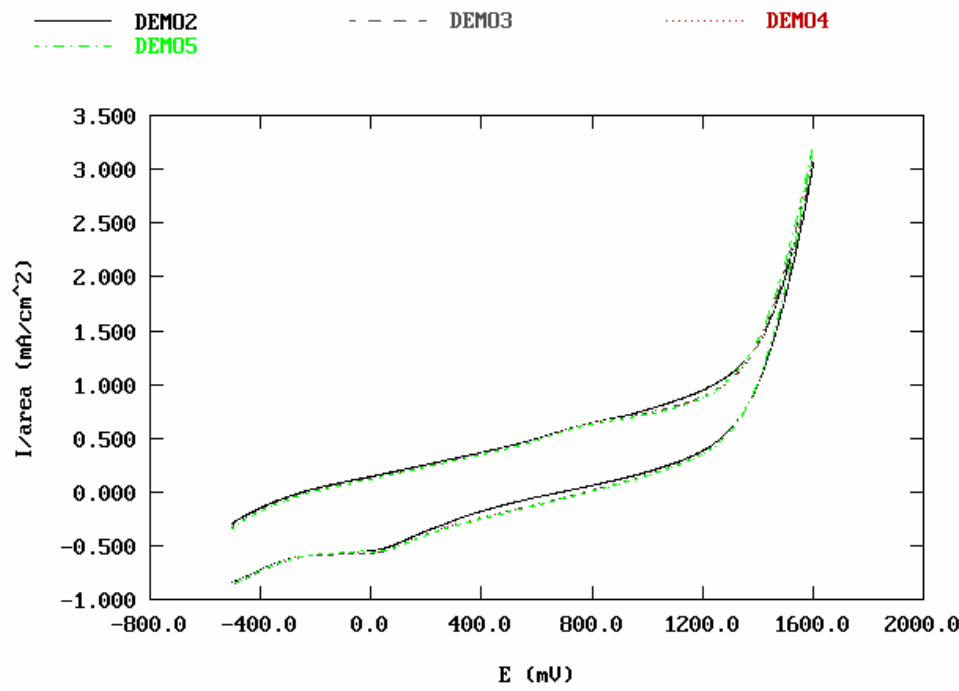


Fig 119. Acero + DEM

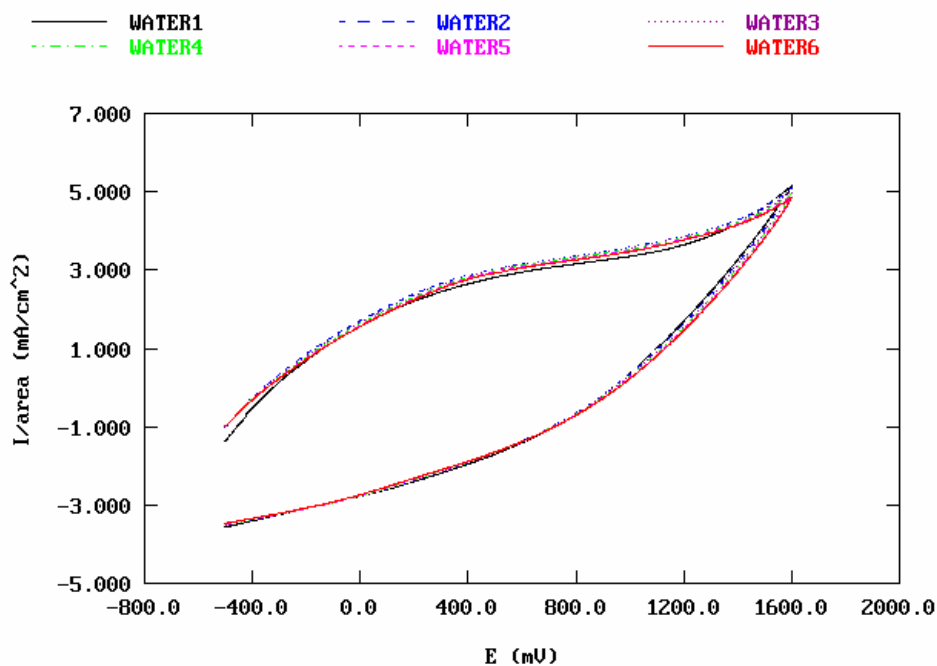


Fig 120. Polímero + H₂ O desionizada (-0,5 V a 1,6 V)

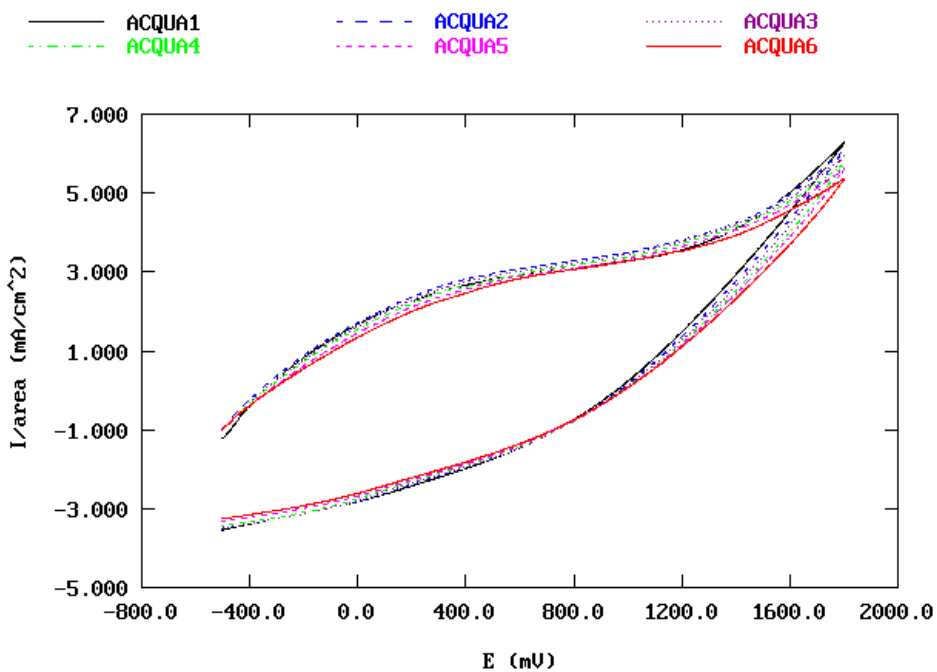


Fig 121. Polímero + H₂ O desionizada (-0,5 V a 1,8 V)

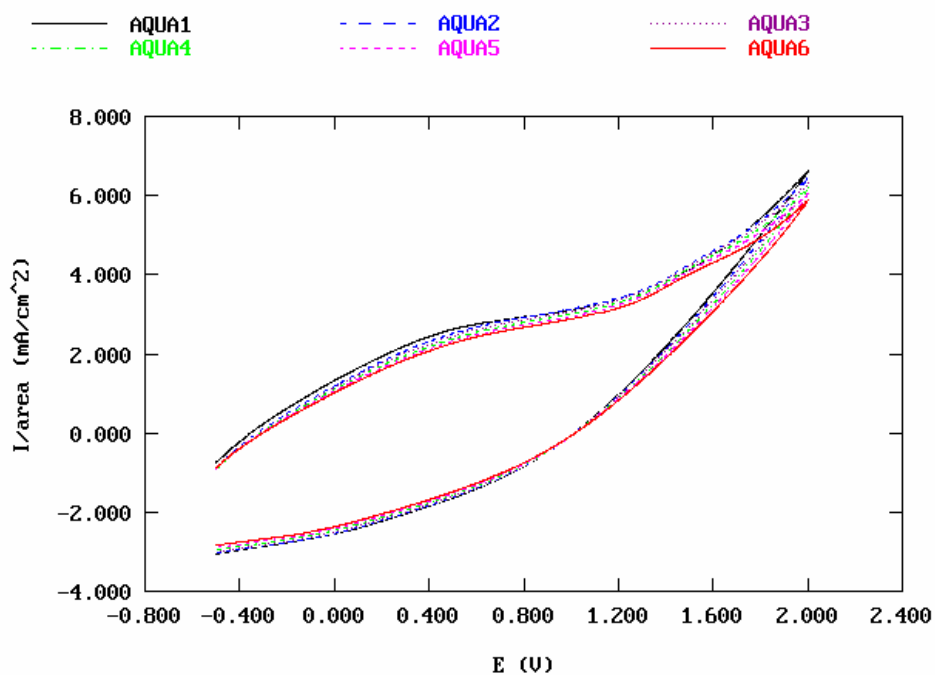


Fig 122. Polímero + H₂ O desionizada (-0,5 V a 2 V)

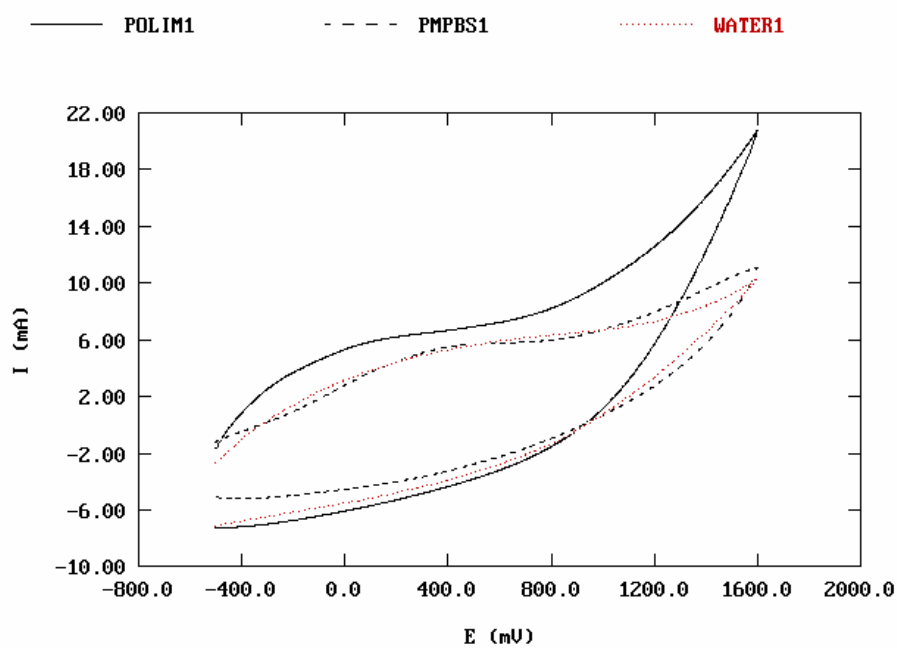


Fig 123. Comparativa de medios (DEM, PBS y H₂ O desionizada)

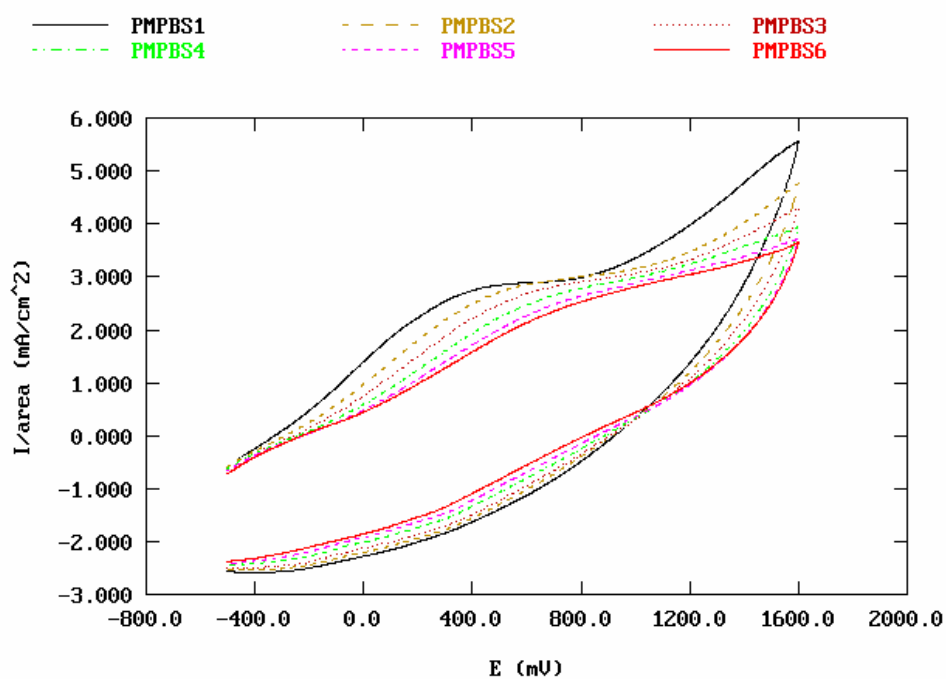


Fig 124. Polímero + PBS

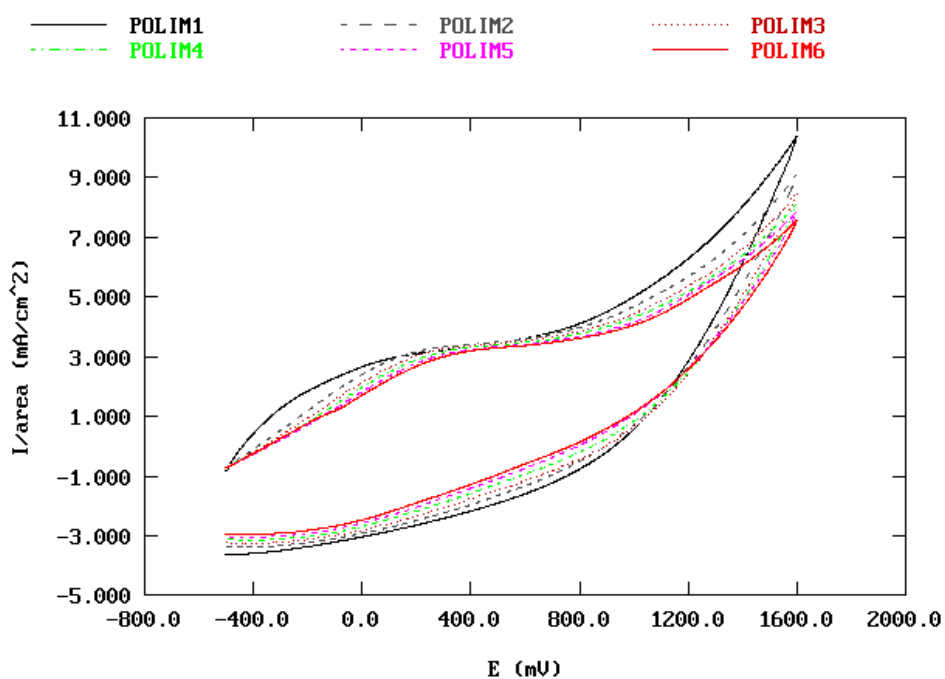


Fig 125. Polímero + DEM

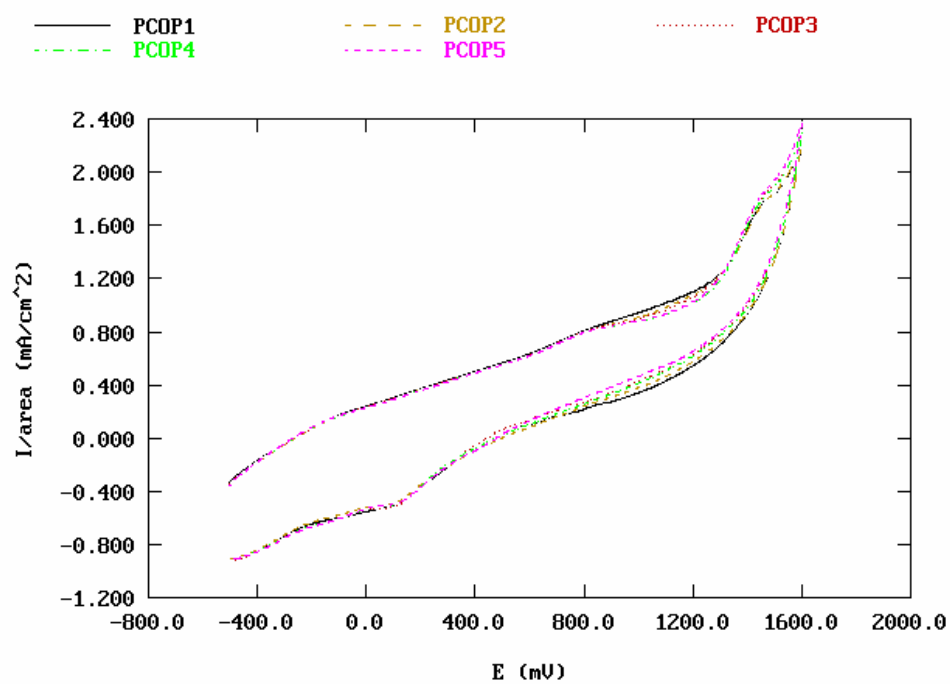


Fig 126. Acero + Proteinas + PBS

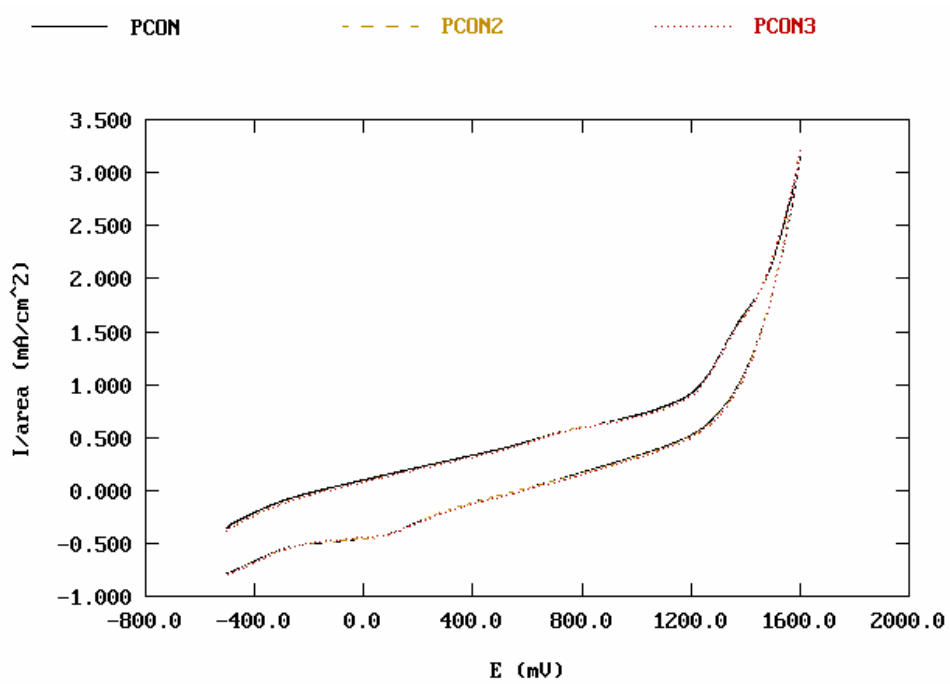


Fig 127. Acero + Proteinas + DEM

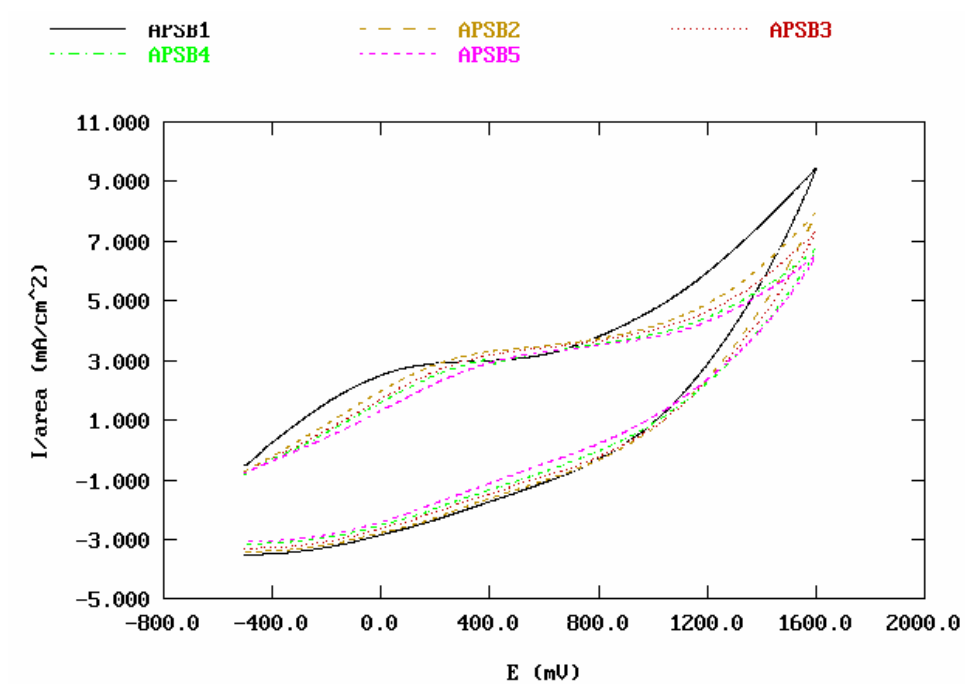


Fig 128. Acero + Polímero + Proteínas + PBS

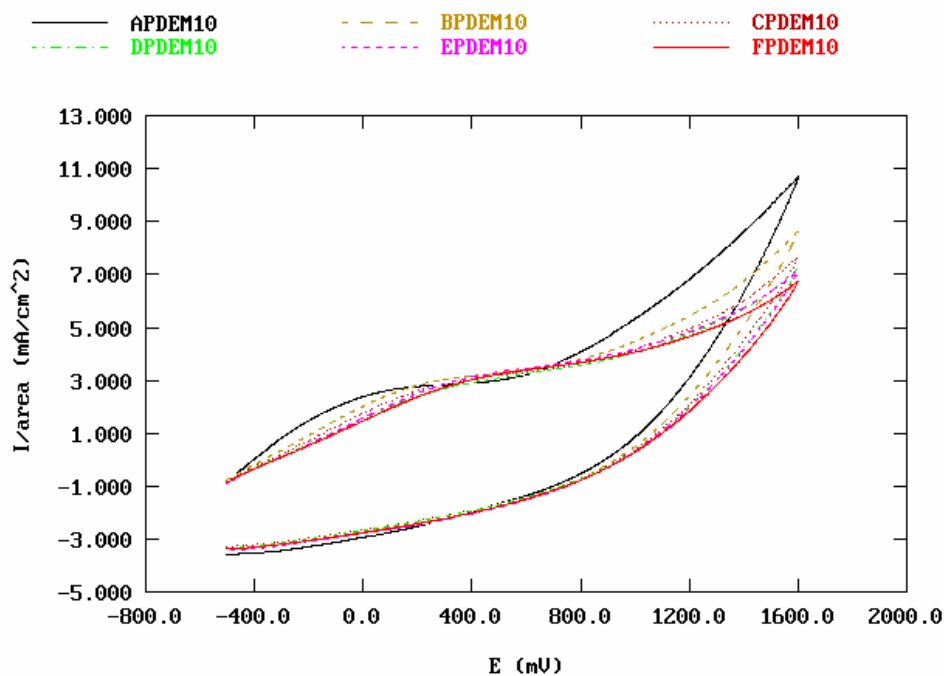


Fig 129. Acero + Polímero + Proteínas + DEM

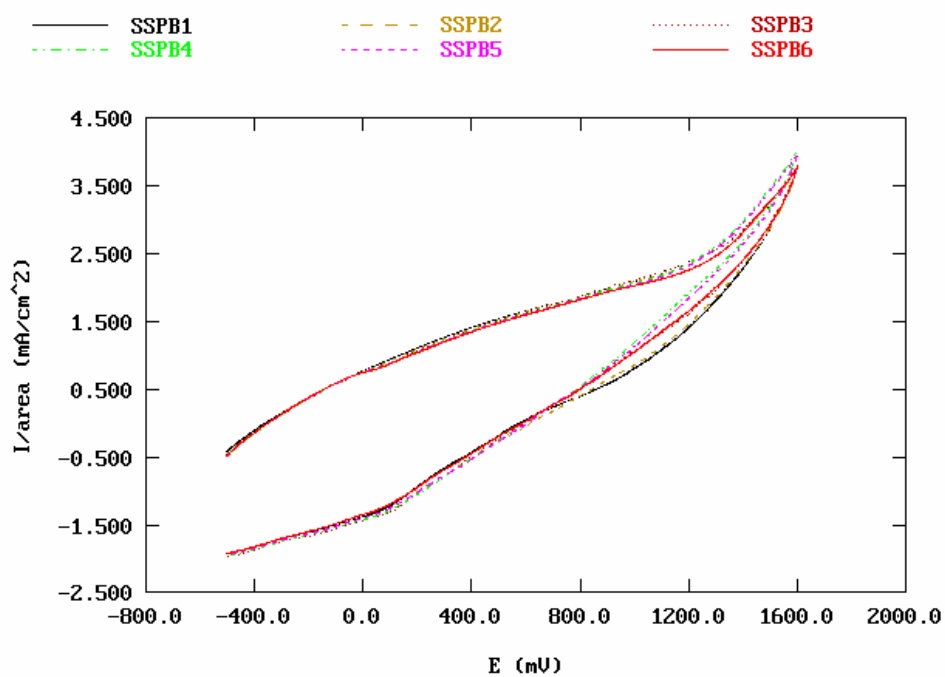


Fig 130. Acero + celulas + PBS

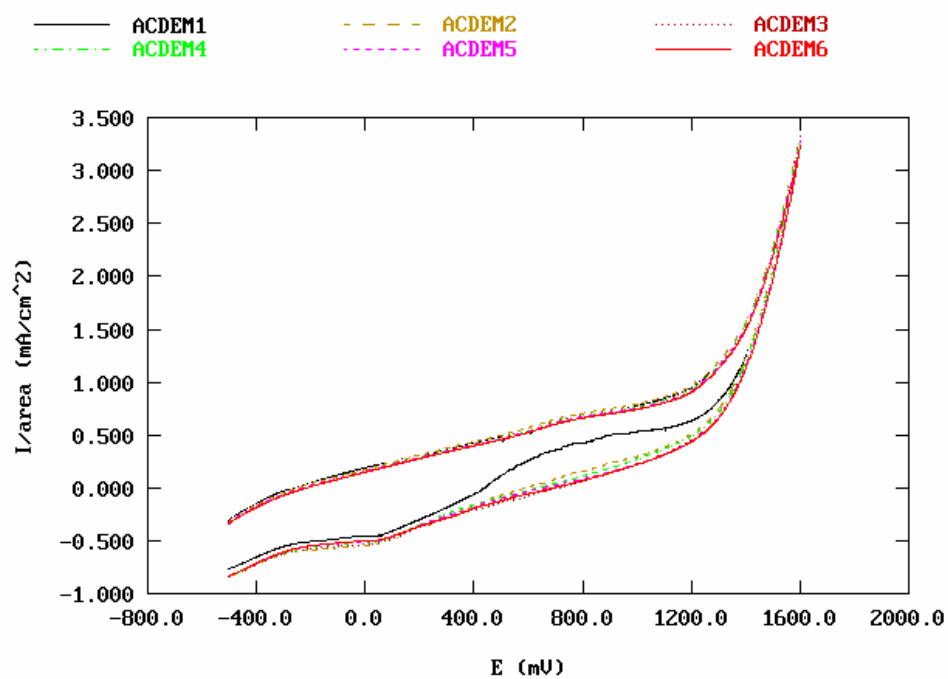


Fig 131. Acero + celulas + DEM

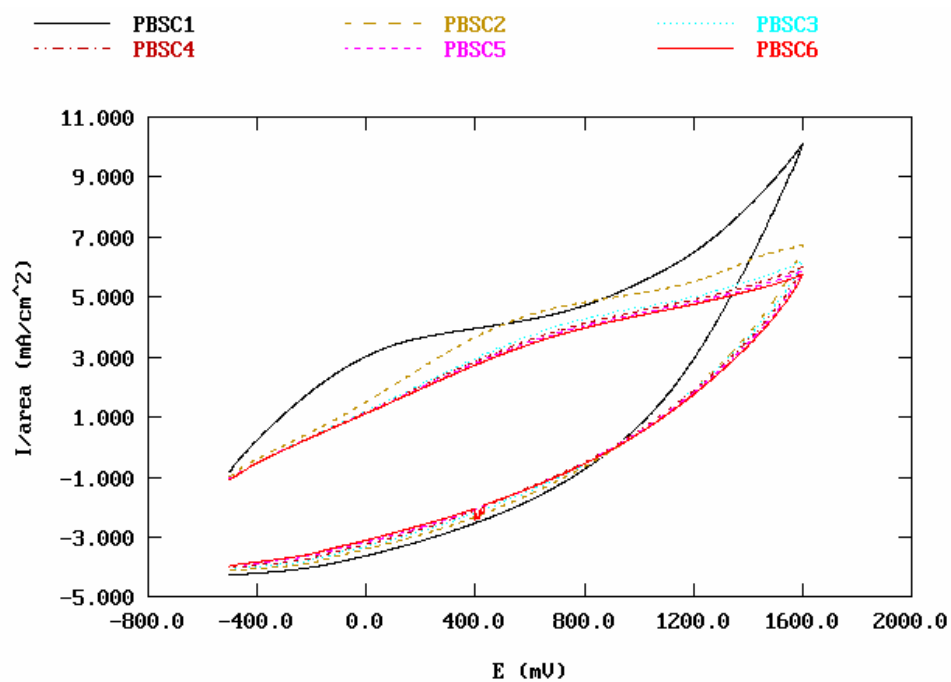


Fig 132. Acero + polímero + células + PBS

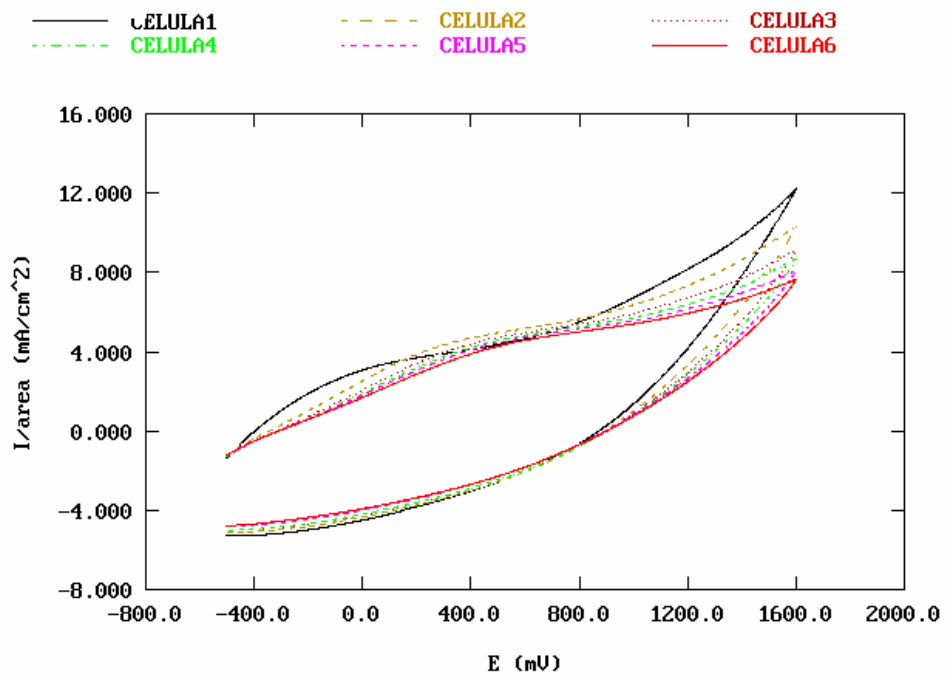


Fig 133. Acero + polímero + células + DEM

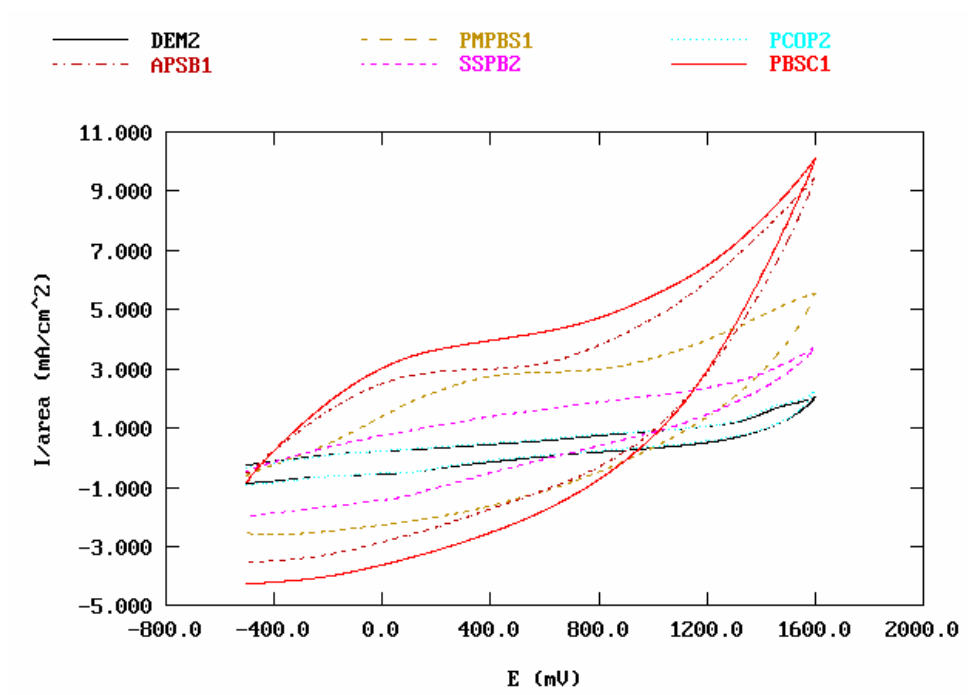


Fig 134. Comparativa (PBS)

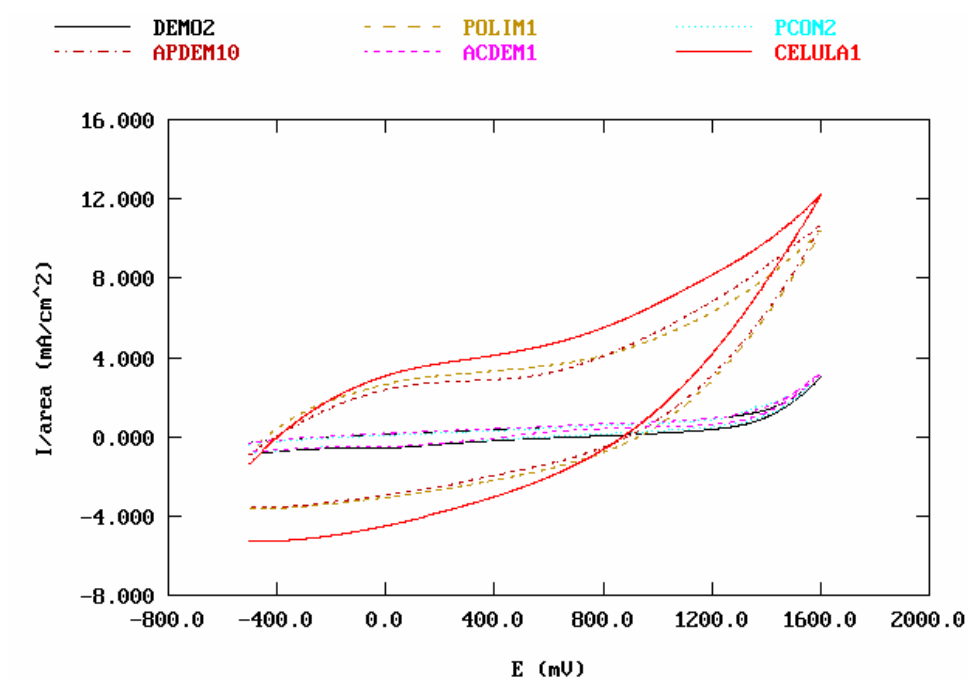


Fig 135. Comparativa medio (DEM)

En la comparativa respecto los diferentes medios (DEM y PBS) se observa que el medio DEM presenta una mayor electroactividad que el PBS debido a que contiene una solución salina más compleja, es decir, una mayor presencia de electrólitos. Destacar también el hecho que los valores de mayor electroactividad se consiguen tanto en el caso de las células como en el de las proteínas cuando existe la presencia de polímero.

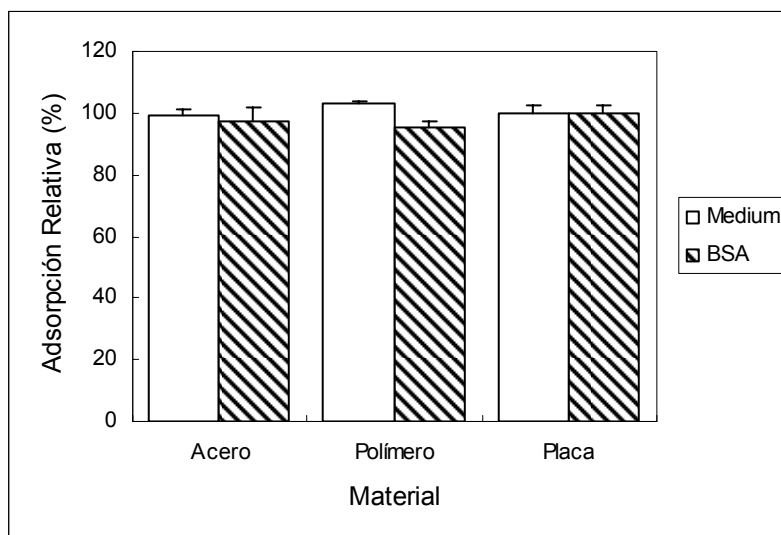


Fig 136. Adsorción (Proteínas)

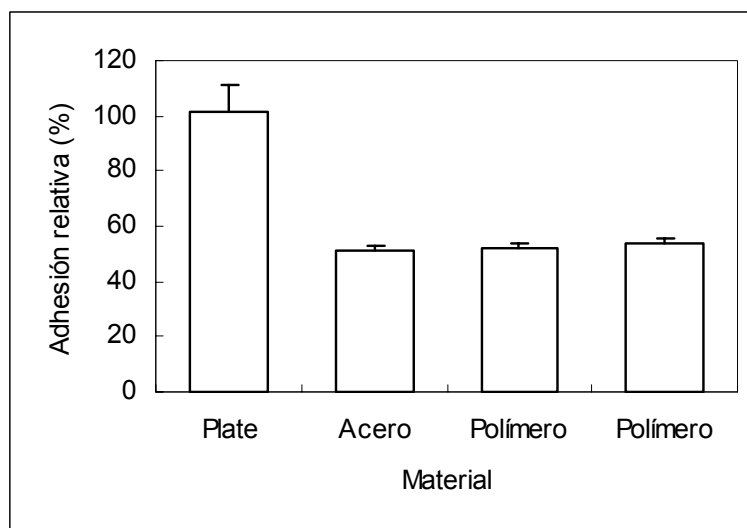


Fig 137. Adhesión (células)

En el caso de la proteínas se observa una adsorción parecida entre los diferentes sustratos estudiados, ligeramente superior en el caso del polímero, en lo que se refiere al medio de cultivo con suero proteínico. Respecto a la albúmina los valores han sido idénticos en los distintos sustratos.

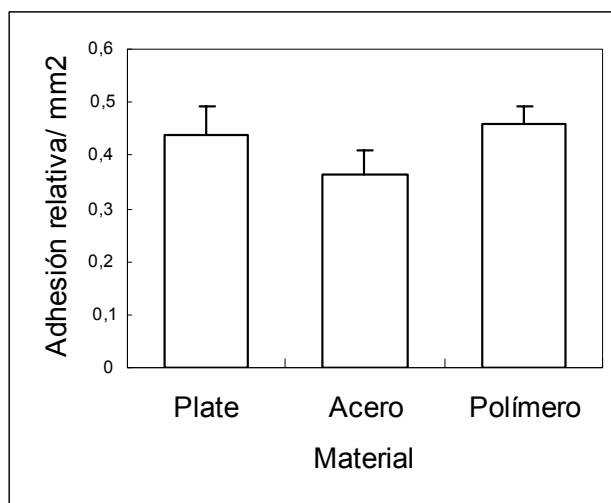


Fig 138. Adhesión células (24 horas)

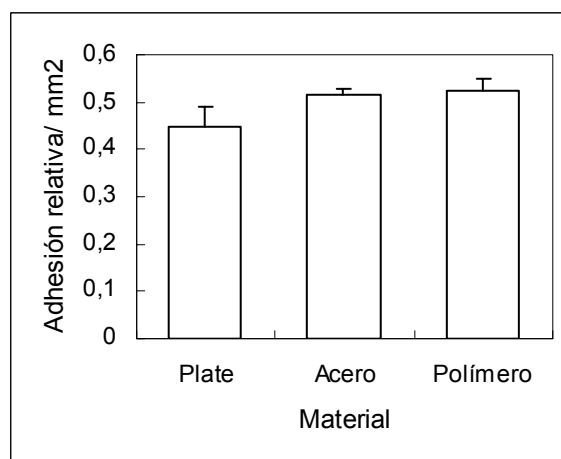


Fig 139. Adhesión células (72 horas)

En las gráficas se observa la buena adherencia de las células al sustrato polimérico, resultado interesante debido a que su valor es similar a la de la placa, que presentaba matriz celular, y que por lo tanto se asemeja a la de un tejido orgánico. Por otro lado, comentar que el acero ha tenido una menor adherencia, destacándose así la presencia del polímero como condición necesaria para una buena adhesión.

Otro hecho a destacar es que en el momento de la proliferación las células en el sustrato polimérico han ocupado mayoritariamente toda la superficie, mientras que en el acero no. A partir de este dato se deriva el crecimiento espectacular que han sufrido las células en la placa de acero al cabo de las 72 horas, debido a la mayor presencia de superficie libre.

Microanálisis (EDS)

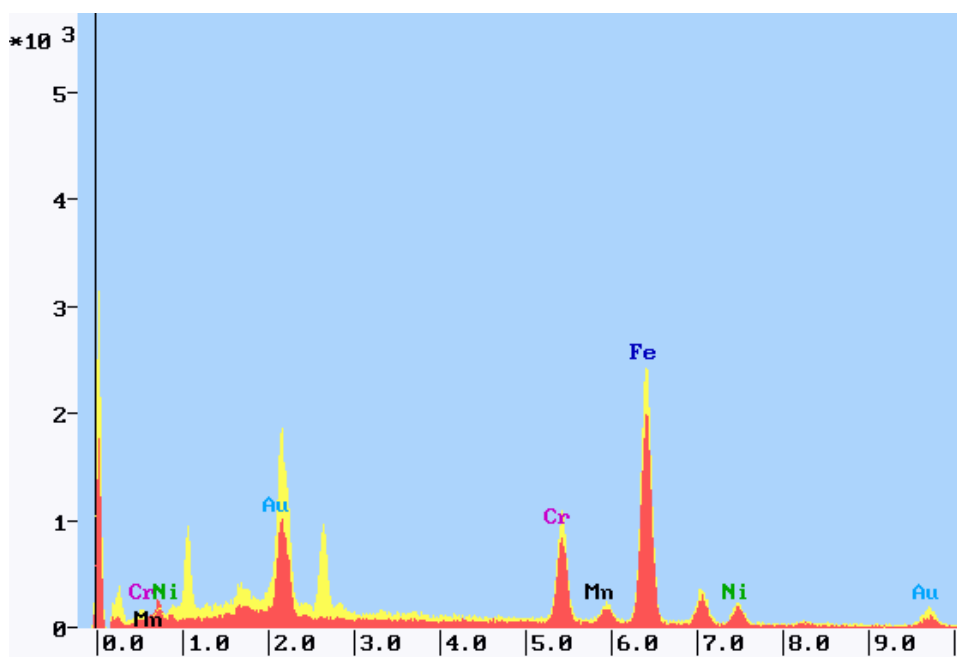


Fig 140. Microanálisis Acero Inoxidable

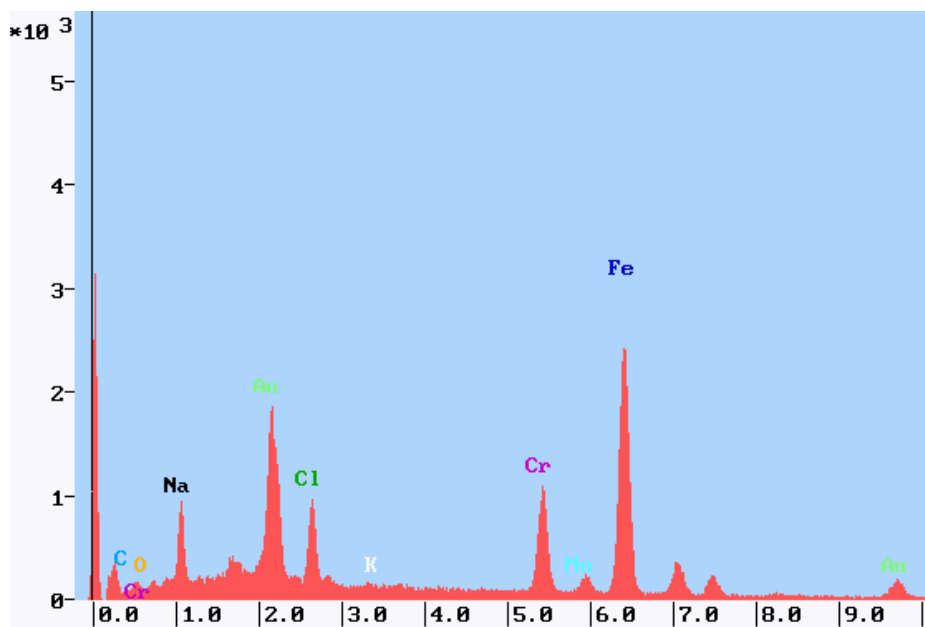


Fig 141. Microanálisis Medio cultivo DEM

Fotografías

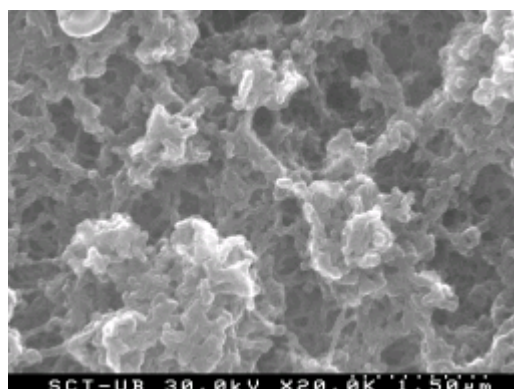


Fig 142. Estructura polímero (EDOT)

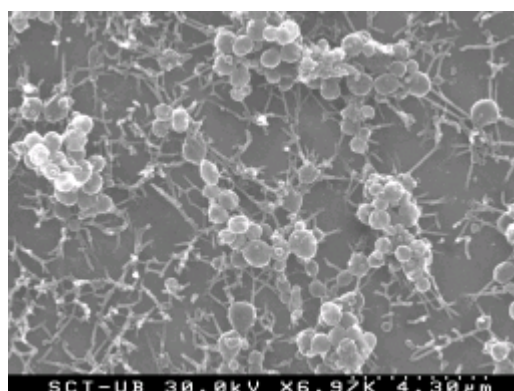
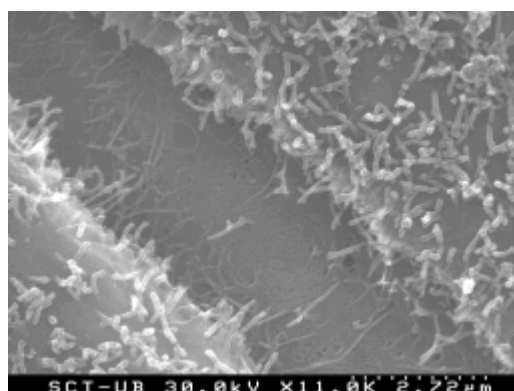


Fig 143. Acero + células

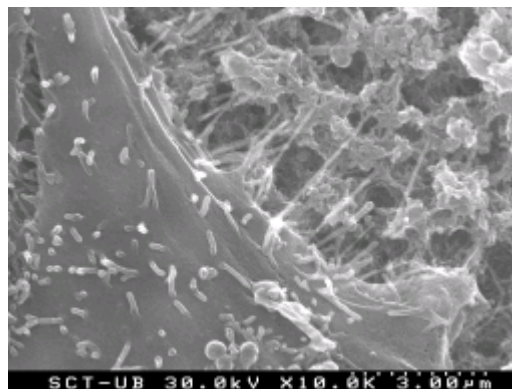
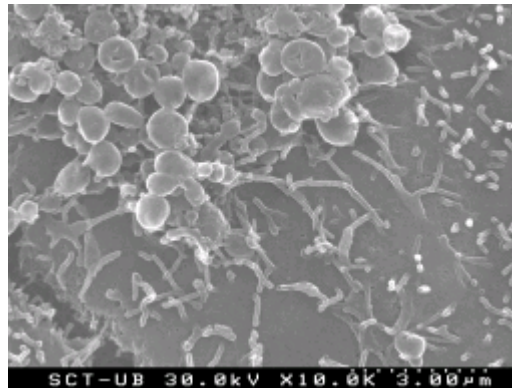
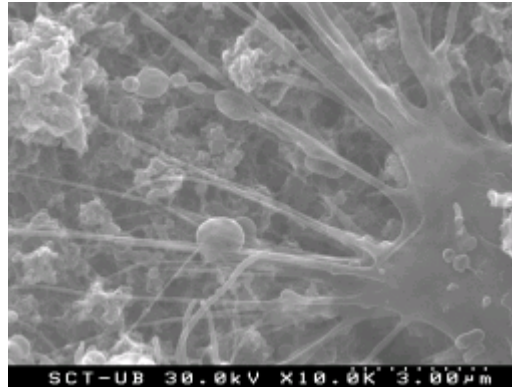


Fig 144. Acero + Polímero + células

A partir de las fotografías se observa la perfecta adherencia de las células tanto sobre el acero como sobre el polímero.

Presupuesto

Material		Unidades	€/unidad	€
	Computadora	1	1200,00	1200,00
	Software	1	2100,00	2100,00
	Potenciostato VersaStat II	1	4600,00	4600,00
	Tarjeta PCI GPIB	1	2500,00	2500,00
	Celda electrolítica	2	1000,00	2000,00
	Bombona de nitrógeno	1	20,74	20,74
	Manoreductor	1	87,04	87,04

Monómeros	Unidades	Cantidad	€/unidad	€
Pirrol	1		15,30	15,30
EDOT	1		49,30	49,30

Disolventes	Unidades	Cantidad	€/unidad	€
Acetonitrilo	3	2,5 l/unidad	67,00	201,00
Acetona	1	5 l/unidad	29,90	29,90
Dimetilsulfóxido	1	1 l/unidad	27,80	27,80
4 metil 2 pentanona	1	1 l/unidad	24,90	24,90

Dopantes	Unidades	Cantidad	€/unidad	€
Perclorato de litio	2	100 g/unidad	94,20	188,40

Instrumentación		Cantidad (h)		€/hora	€
	Espectroscopía de infrarrojo	4		13,00	52,00
	Microscopía óptica	5		30,00	150,00
	Microscopía electrónica de barrido	2		35,00	70,00
	Análisis elemental	4		40,00	160,00

Trabajo de laboratorio		Cantidad (h)		€/hora	€
	Técnico de laboratorio	600		20,00	12000,00

Servicios Generales		Días		€/día	€
	Agua y electricidad				100,00

	Nitrógeno	138		0,49	67,62
--	-----------	-----	--	------	-------

TOTAL	22410,50
I.V.A. 16%	3585,68
TOTAL + I.V.A.	25.996 €

Conclusiones

- a) Al aumentar el tiempo en la cronoamperometría se produce una mayor deposición de polímero en la placa de acero inoxidable y en consecuencia se obtiene una mayor electroactividad, cuestión que se manifiesta en el EDOT y en los Blends, es decir, existe un comportamiento análogo.
- b) En la cronoamperometría de los diferentes Blends se ha mostrado que el N-MetilPirrol presenta una mayor corriente respecto al EDOT debido a su fácil difusión.
- c) Entre los diferentes potenciales trabajados desde -0.5 V a 1.6, 1.8 y 2.0 V se ha obtenido que a mayor potencial se produce un ligero aumento de la corriente anódica por parte del EDOT y de los Blends, pero en contrapartida se pierde estabilidad electroquímica (par redox), es decir, el potencial más óptimo de los estudiados pertenece al -0,5 a 1,6 V. En el caso del N-Metil Pirrol se trata de un polímero inestable y de fácil degradación.
- d) Al aumentar el número de capas en los Blends ajustando los mismos tiempos entre las diversas capas se produce una disminución de la proporción de EDOT, aumentando la proporción de N-MetilPirrol, lo que repercute en el valor de la conductividad que cada vez es más bajo a medida que pasa el tiempo.
- e) Los estudios realizados con los diferentes polímeros (EDOT, N-MetilPirrol) han demostrado que el EDOT presenta el mayor valor de conductividad, aproximadamente 200 S / cm, seguido de los Blends, con valores inferiores, entre 80 S / cm y 40 S / cm en función del número de capas, y finalmente el N-Metil Pirrol con un valor de 0,002 S / cm.
- f) El valor de la conductividad del EDOT y de los Blends en los primeros días desciende considerablemente respecto de su valor inicial, pero a medida que pasan los días se va estabilizando obteniendo un valor asintótico.
- g) A pesar de que el aumento de las capas en los Blends ha repercutido negativamente en el valor de la conductividad, el valor de la estabilidad a lo largo del tiempo (CVC) ha demostrado ser muy buena, superando incluso a la del EDOT para potenciales entre (-0,5 a 1,6 V).
- h) La electroactividad de los Blends al aumentar el número de capas ha aumentado, manteniendo la diferencia de tiempos entre las diferentes capas obteniendo una buena estabilidad.
- i) Las caracterizaciones físico-químicas de las pinturas con polímero al 0,1 % en peso no han mostrado cambios significativos respecto a la pintura con polímero. Entre los diversos ensayos realizados se encuentra la viscosidad, ensayos de tracción, análisis termogravimétricos, y la espectroscopia por infrarrojos.
- j) La pintura utilizada en el proyecto se trata de una pintura comercial que presenta una resina epoxi primaria, que los resultados han confirmado que se trata de una pintura que presenta un comportamiento de flujo no newtoniano, pseudoplástico, y termoestable.

k) Entre los diversos medios empleados para el estudio del proyecto (acetonitrilo, agua desionizada, DEM y PBS) para el EDOT, el medio DEM es el que presenta mayor electroactividad debido a que presenta una solución salina compleja más salina, repercutiendo en las respectivas cargas de los electrolitos, y el que menos el medio PBS.

l) Las células de cáncer de laringe y las proteínas han presentado una buena adherencia sobre el polímero, mejor que sobre el acero.

m) Entre el medio de cultivo con suero proteínico (DEM) y la proteína albúmina, prácticamente se han obtenido los mismos resultados respecto a su adherencia tanto en la placa, el polímero y el acero.

n) Los ciclovoltamperogramas de control han puesto de manifiesto una fuerte degradación de las células y las proteínas tanto en el medio DEM como en el PBS a causa de su constitución orgánica, ya que al ser sometidas a determinados voltaje pierden propiedades. Las mayores pérdidas se producen en el medio DEM.

Agradecimientos

El motivo de esta página es agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado en la realización de este proyecto, ya que sin ellos no hubiera sido posible. En primer lugar quiero dar mi más sincero agradecimiento a mi profesor ponente Dr. Estrany y al Dr. Oliver, al Departamento de Ingeniería Química de la UPC, y al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Facultad de Química de la UB y al Sr. Del Valle.

Finalmente agradecer a mi familia y amigos todo el apoyo recibido durante la realización del proyecto. A todos ellos muchísimas gracias.

Bibliografía

- Raimond B. Seynour, Charles E. *Introducción Química de los Polímeros*. Ed. Irwin, 1998.
- Michael M. Coleman and Paul C. Painter. *Fundamentals of Polymer Science*. Edit. Iliffe Books Ltd. 1998.
- L. H. Sperling. *Introduction to physical Polymer Science*. Ed. McGraw Hill. 1996
- Joel R. Fried. *Polymer Science – Technology*. Ed. McGraw Hill. 1996
- P.A. Novell and R. J. Young *Introduction to Polymer*. Edit. Iliffe Books Ltd. 1998
- John Wiley. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. New York 1997.
- P. Chandrasekhar. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A practical approach*. Kluwe Academia Publishers, Boston 1999.
- M. Pingarrón, P. Sánchez. *Química electroanalítica, Fundamentos y aplicaciones*. Ed. Síntesis, 2000.
- N. Alonso-Vante. *Electroquímica y electrocatálisis: Materiales, aspectos fundamentales, aplicaciones*. Ed. Asparta, 1998.
- Proyectos consultados de la EUETIB (Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona), de la ETSEIB y la UB.
- Estudio electroquímico de polímeros conductores (polimerización del α tetratíofeno) Proyecto 2002*
- Estudio electroquímico de polímeros conductores (polimerización del Poli(N-metilpirrol) y del copolímero (N-metilpirrol + EDOT) Proyecto 1998*
- Centro de soporte a la pequeña y mediana industria para las mejoras de calidad y el desarrollo de nuevas aplicaciones de polímeros. Proyecto 2001*
- Caracterización y propiedades anticorrosivos de pinturas marinas modificadas con polímeros conductores. Proyecto 2000*

Anexo

Oligómeros de heterociclos

Se dice que una molécula constituye un oligómero cuando los radicales asociados son distintos entre sí. La naturaleza orgánica esta llena de estos casos multifuncionales. En cambio, un polímero es una molécula con dos o más radicales de la misma especie. Un grupo de 3 a 9 moléculas de monómero que se han unido entre sí para formar una molécula más grande. Pueden ser dímeros, trímeros, tetrameros, pentámeros, etc.

Un heterociclo hace referencia al compuesto orgánico cíclico que contiene almenos un heteroátomo en el anillo, se entiende como heteroátomo a todo aquel elemento distinto del carbono. Entre los heteroátomos más frecuentes se encuentra el O, S, Se, Te, N, P, Si.

La química de heterociclos tiene una enorme importancia, tanto en la industria química como en la bioquímica. Por ejemplo, las bases nitrogenadas del ADN son heterociclos.

Ejemplos: azoles, piridinas, furanos, pirrol, oxiranos, etc.

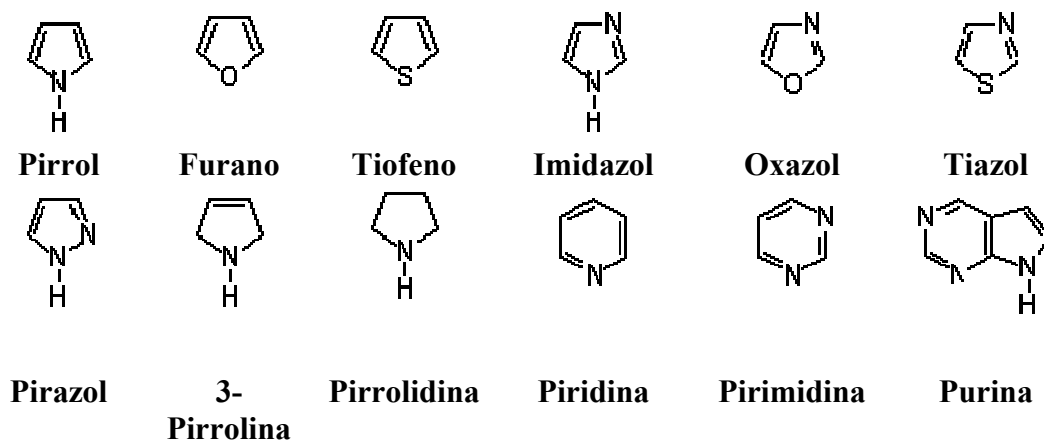


Fig 1. Tabla de los principales heterociclos

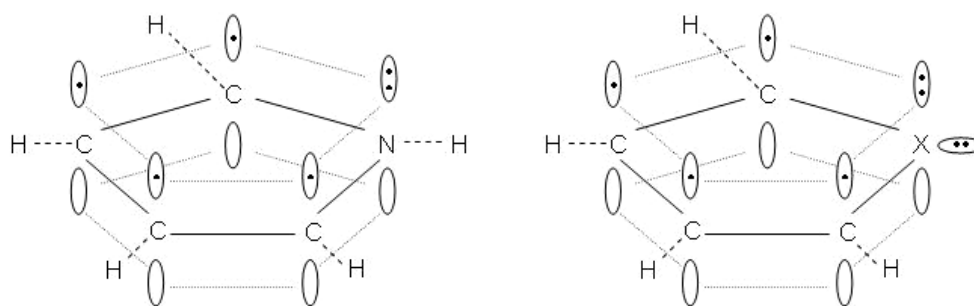
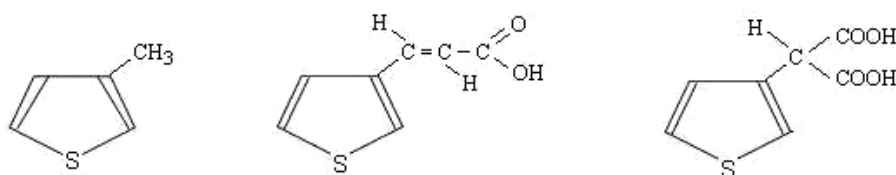


Fig 2. Orbitales de los heterociclopentadienos

En el pirrol, el nitrógeno hibridado sp^2 tiene un hidrógeno como sustituyente en el plano de la molécula. Para el furano y el tiofeno, el segundo par de electrones se coloca en uno de los orbitales híbridos sp^2 , de nuevo en el plano de la molécula, y por tanto sin ninguna posibilidad de solapamiento

A continuación se muestran los monómeros que se emplearán en la síntesis de los homopolímeros y copolímeros conductores derivados de tiofenos.



3-metiltiofeno (MTF) ácido trans-3-(3-tienil) acrílico (ATA) ácido 3-tiofenomalónico (ATM)

En cada anillo se produce un efecto de estabilización por aromaticidad, donde los electrones se encuentran deslocalizados en un anillo por encima y otro por debajo de la molécula. Debido a la presencia de un heteroátomo más electronegativo que los átomos de carbono, la densidad electrónica se desplaza hacia éste, de forma que se produce un pequeño momento dipolar en el anillo. Los heterociclos son aromáticos, tienen una mayor facilidad de reacción que el benceno, y esto se debe principalmente a dos factores:

- La energía de resonancia de los heterociclos es inferior a la del benceno.
- Los heterociclos poseen orbitales π excedentes, es decir, el número de electrones en resonancia respecto al número de átomos del anillo es más grande, mientras que en el benceno, para cada átomo del anillo hay un electrón en resonancia.

Observando las estructuras de resonancia de los heterociclos en relación a una sustitución electrofílica aromática, la posición α es la más favorecida, con lo cual se espera que la polimerización se produzca preferentemente en esta posición.

Conductividad eléctrica

La conductividad es definida por la ley de Ohm's:

$$V = R \cdot I,$$

donde:

I es la corriente (en amperios), R es la proporcionalidad constante llamada resistencia (en ohmios) y V es el potencial (en voltios).

R es medido aplicando un voltaje sabido a través del resistor y midiendo la corriente a través de ella. El recíproco de la resistencia (R^{-1}) se llama conductancia. La ley del ohmio es una ley empírica, relacionada con la termodinámica irreversible (Ilya Prigogine, premio Nobel en la química 1977), el flujo I como resultado de un gradiente en potencial conduce a la energía que es disipada ($R I^2$ el julio s⁻¹).

No obstante, no todos los materiales obedecen la ley del ohmio. Las descargas del gas, los tubos de vacío, los semiconductores y qué se llaman los conductores del unidimensional (cadena lineal del polyene de e.g.a) generalmente todas se desvían de la ley del ohmio.

En material óhmico la resistencia es proporcional a la longitud l de la muestra e inversamente proporcional a la sección representativa A de la muestra:

$$R = \rho \cdot l / A$$

Donde ρ es la resistividad medida en $\Omega \cdot \text{cm}$ (SI $\Omega \cdot \text{m}$). Su inversa es la conductividad $\sigma = \rho^{-1}$. La unidad de la conductancia es el Siemens ($S = \Omega^{-1}$). La unidad de la conductividad es $S \cdot \text{m}^{-1}$.

La conductividad depende de la densidad del número de los portadores de la carga (número de los electrones n) y cómo rápidamente pueden moverse en el material (μ de la movilidad):

$$\sigma = n \mu e$$

donde e es la carga del electrón.

La conductividad depende de la temperatura, ésta generalmente tiene aumentos con la temperatura que disminuye para los materiales "metálicos" (algunos de los cuales llegan a ser superconductores debajo de cierta temperatura crítica T_c), mientras que disminuye generalmente con la temperatura bajada para los semiconductores y los aisladores.

Las macromoléculas formadas por monómeros con un sistema π -conjugado pueden sufrir en su distribución electrónica alteraciones provocadas por moléculas dopantes.

Estas moléculas pueden favorecer la generación de niveles electrónicos en la zona prohibida de la estructura de bandas del sólido sintetizado y hacer que éste pase de ser totalmente aislante al paso de la corriente eléctrica, cuando está sin dopar, a tener un valor de esta propiedad física muy próximo al de los metales en algunos casos y en la mayoría valores comparables a los semiconductores metálicos.

Conductividad polímeros

Los enlaces covalentes predominantes en las cadenas poliméricas dificultan la conducción eléctrica. Por ello y por las ventajas que presentan, los plásticos se emplean ampliamente para aislamiento eléctrico.

Aunque por naturaleza son aislantes, algunas composiciones pueden ajustarse para producir cierta conductividad. Es decir, se trata de incluir en el material una segunda fase conductora, como por ejemplo grafito en polvo.

Los polímeros cuentan con cargas eléctricas en forma de grupos polares, núcleos atómicos y electrones. En presencia de campos eléctricos se desplazan los centros de movimiento de estas cargas eléctricas ello resulta en sus constantes dieléctricas relativas (k) mayores de la unidad.

En general, los polímeros presentan una baja conductividad. De hecho, algunos polímeros como el politetrafluoruro de etileno se utilizan como dieléctrico. En el año 1800 fue observado que la conductividad del caucho natural (excelente dieléctrico) podía verse incrementado de forma significativa con la adición de carbón negro, el cual presenta una conductividad natural.

Antes del 1973, sólo un polímero, el polisulfuronitrilo ($(SN)_x$) fue conocido por tener una conductividad apreciable (10^3 S cm^{-1}). Como en el caso del caucho natural, fue encontrado que esta conductividad aumentaba mediante el dopaje con un electrón como el Bromo (10^4 S cm^{-1}).

Aproximadamente sobre la década de los 70, investigadores de los Estados Unidos y Japón habían demostrado que la conductividad eléctrica de un polímero orgánico – poliacetileno – podía verse incrementado por un factor de 10^{12} cuando era dopado con un electrón donador como era el caso de un ión alcalino-metálico o un electrón aceptador como por ejemplo el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

Más recientemente, la conductividad ha sido demostrada para versiones dopadas de poli(fenileno), polipirrol, politiofeno y polianilina. La principal característica de las estructuras químicas de los polímeros se encuentra basada en la repetición de cada una de sus unidades estructurales, hecho que permite justificar que los polímeros sean capaces de transportar cargas eléctricas que en definitiva son electrones conjugados π . La presencia de dichos electrones consiste en la alternancia simple y doble de las cadenas a lo largo de la cadena del polímero o de la estructura del anillo. Se cree que los resultados del dopaje a través de la presencia de los electrones conjugados π en la

cadena del polímero permite una nueva población de electrones que pueden moverse a lo largo de la cadena cuando se le aplica una diferencia de potencial.

En general, la conductividad se incrementa cuando decrece la banda del gap. El gap es la cantidad de energía necesaria para promover un electrón del más alto nivel de energía o banda de valencia a la banda vacía (banda de conducción). Los metales tienen cero bandas de gap, mientras que los dieléctricos constituidos por muchos polímeros tienen largas bandas de gap (1.5 a 4 eV) que impide el movimiento, flujo de electrones. A través de una atención cuidadosa de la estructura química del polímero se pueden obtener bandas de gap del orden de 1 eV.

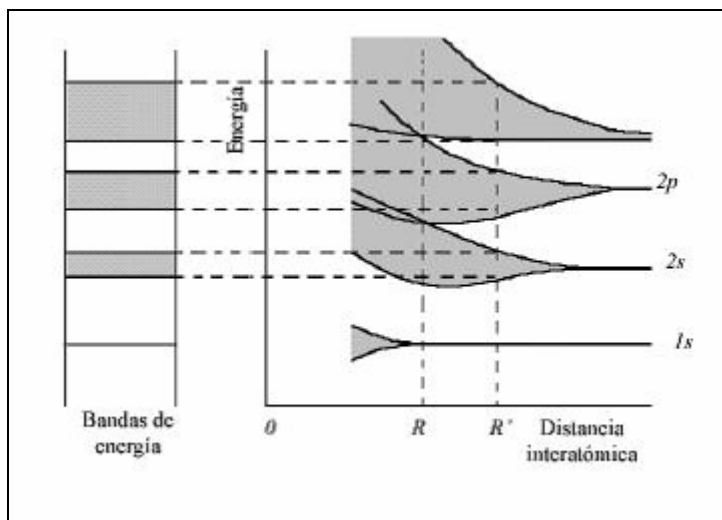


Fig 2. Funcionamiento banda gap

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la diferencia de energía (E_g o band-gap) entre los orbitales de valencia ocupados (*banda de valencia*) y los orbitales vacíos (*banda de conducción*) es grande. Por ello, los electrones no pueden pasar a la banda de conducción, es decir, no son “suficientemente” libres como para ser acelerados bajo la acción de un campo eléctrico y, en consecuencia, participar en la conducción eléctrica.

El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas y la conducción de electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías, como es el caso de los aislantes o de los semiconductores. Por el contrario, los metales poseen bandas parcialmente llenas.

Los polímeros ordinarios se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una de conducción vacía. Cabe mencionar que en el caso de materiales aislantes existe una importante separación energética entre estas dos bandas, mientras que en el caso de semiconductores la brecha es algo menor.

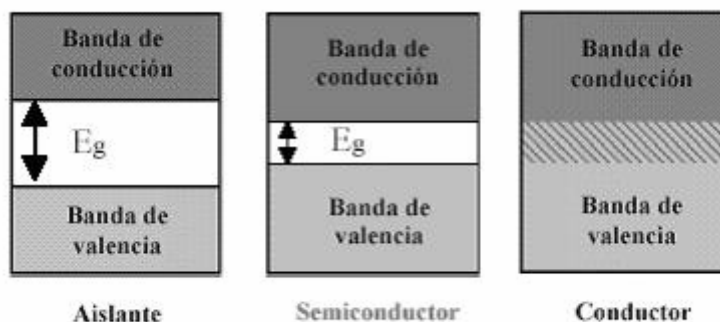


Fig 3. Tipo de materiales según su conductividad

Polímeros conductores

Un polímero conductor es un material formado por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos, o conjugados. Cuando extraemos un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catión, especie no demasiado estable, pero arrancando un segundo electrón se forma un catión que es mucho más estable. Este catión puede desplazarse por la cadena pasando de un doble enlace a otro conduciendo de este modo la electricidad. La extracción de electrones, u oxidación, puede ser continuada formándose más de un catión por cadena (hasta uno cada cuatro unidades monoméricas). Sin embargo los materiales tienden a ser neutros, tal y como nos indica el Principio de Electroneutralidad, y un material lleno de cargas positivas necesita ser compensado por algo. Dado que la oxidación del material se lleva a cabo en una celda electroquímica alguno de los componentes de dicho sistema tendrá esa responsabilidad. Los electrodos están fijos y el disolvente es habitualmente neutro, pero debido precisamente a este último hecho se añade un electrólito que permite la conducción iónica a través del mencionado disolvente. Este electrólito (una sal o a veces un ácido) está formado por especies positivas (cationes) y negativas (aniones), siendo estas últimas las que compensarán las cargas positivas generadas en nuestro polímero (los cationes se desplazarán al electrodo contrario para compensar las cargas negativas allí generadas manteniéndose nuevamente el Principio de Electroneutralidad). Tal y como decíamos la oxidación electroquímica de un polímero neutro tiene lugar a través de la generación de cargas positivas a lo largo de las fibras poliméricas en la interfase polímero/electrólito. La presencia de cargas positivas favorece los procesos de repulsión entre fibras y la apertura de canales con la consiguiente penetración de contraiones en el interior de la película. El proceso de oxidación progresa simultáneamente.

Los polímeros conductores intrínsecos pueden ser sintetizados principalmente por vía química o electroquímica. Por la primera, una solución del monómero es oxidada con una molécula cuyo potencial corresponde al potencial de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor. Por el método electroquímico se genera una película de polímero conductor sobre un sustrato metálico en una celda electroquímica que contiene el monómero, el solvente y la molécula dopante; la polimerización ocurre por oxidación a través de una corriente eléctrica. La vía electroquímica permite controlar rigurosamente los parámetros de síntesis (corriente eléctrica, concentraciones, electrodos, temperatura, etc.) por lo que es posible obtener

polímeros con propiedades altamente reproducibles, además de la ventaja de obtener un material en forma de película de espesor controlable.

Métodos de mejora para la conductividad de los polímeros

Dopado

La presencia de enlaces conjugados como hemos comentado anteriormente en la conductividad de los polímeros no es suficiente. Para que el polímero sea un buen conductor eléctrico debe ser alterado, ya sea extrayendo electrones (oxidación) o bien añadiéndolos (reducción). Este procedimiento, se conoce con el nombre de *dopado*.

La deslocalización de los electrones en los polímeros conductores es relativamente pequeña, siendo preciso intensificarla mediante la adición de unos compuestos químicos llamados dopantes, agentes de transferencia de carga que actúan como aceptores o donadores de electrones.

Se distinguen dos tipos de dopantes:

- c) Los dopantes conocidos como *tipo p* que remueven los electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente, se realiza con agentes oxidantes.
- d) Los dopantes conocidos como *tipo n* que agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula resultará negativa, se lleva a cabo con agentes reductores.

El dopante juega un papel importante en la oxidación o reducción del polímero, ya que es el responsable del transporte de la corriente en las cadenas poliméricas, actuando como un puente o conexión entre ellas. Es decir, a diferencia de los semiconductores clásicos, las moléculas de polímero no tienen la estructura tan ordenada como un cristal y, por lo tanto, no son capaces de transmitir la carga eléctrica por sí solas de un extremo a otro de las cadenas. Los agentes dopantes actúan como dadores / aceptores de carga, repartíendola por las cadenas. En consecuencia, la correcta selección del dopante es fundamental, pues interviene de forma decisiva en la conducción eléctrica.